



Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Instituto de Química – IQ

Departamento de Química Analítica – DQA

Laboratório de Química Ambiental – LQA



TESE DE DOUTORADO

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE NANOSUORTES E ÓXIDOS POUCO EXPLORADOS PARA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Matheus Paes Paschoalino

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Campinas, 9 de Agosto de 2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

P262d Paschoalino, Matheus Paes.
Desenvolvimento e aplicação de nanosuportes e
óxidos pouco explorados para fotocatalise heterogênea /
Matheus Paes Paschoalino. -- Campinas, SP: [s.n], 2010.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.

Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto
de Química.

1. Fotocatalise heterogênea. 2. Sílica/Titânia.
3. Óxido de cobre. 4. Óxido de gálio. I. Jardim, Wilson de
Figueiredo. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Development and application of nanosupports and least explored oxides for heterogeneous photocatalysis

Palavras-chaves em inglês: Heterogeneous photocatalysis, Silica/Titania, Copper oxide, Gallium oxide

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim (orientador), Profa. Dra. Márcia Matiko Kondo (DFQ-UNIFEI), Profa. Dra. Carmen Luísa Barbosa Guedes (DQ-UEL), Profa. Dra. Ana Valéria Colnaghi Simionato Cantú (IQ-UNICAMP) e Profa. Dra. Inez Valeria Pagotto Yoshida (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 09/08/2010

*“A melhor maneira de ter uma boa idéia é
ter muitas idéias”*

Linus Pauling

DEDICATÓRIA

*À Deus, à minha filha Manuella, à minha
esposa Flavia, aos meus pais, à minha
família e aos meus amigos.*

AGRADECIMENTOS

Ao Wilson, por me ensinar, treinar e inspirar, durante estes seis últimos anos, mostrando como um bom pesquisador/docente atua. Serei eternamente grato por todas as oportunidades de aprendizado, pela orientação, paciência, amizade e confiança.

A minha esposa Flavia Cristina Sertori Paschoalino, pelo amor, dedicação, paciência e suporte, principalmente durante a escrita desta tese.

Aos meus pais Clorivaldo e Vânia, por acreditarem na minha capacidade desde sempre e pelo apoio incondicional em todos os aspectos.

Aos colegas de laboratório do LQA e GIA: Alexandre, Aluísio, Amanda, Anderson, Carolina, Cassiana, Cristiane, Cinthia, Cláudia, Débora, Emanuel, Fernando, Gislaine, Glauciene, Igor, Juliana, Juliano, Leonardo, Livia, Marco, Márcia, Nívea e Sílvia, pelo companheirismo e amizade.

Aos professores Guillermo M. Orellana e María Cruz M. Bondi da Universidad Complutense de Madrid (UCM) pela oportunidade de realizar parte desta pesquisa no exterior. Agradeço pela experiência adquirida, pelo apoio financeiro e pelas discussões nos experimentos utilizando o reator solar.

Ao professor John Kiwi da École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) por fornecer as amostras de CuO de alta área superficial, pelas análises de XPS e por compartilhar sua experiência no âmbito da fotocatalise heterogênea aplicada à desinfecção.

Ao Instituto de Química, pela disponibilização de toda infraestrutura e equipamentos, especialmente aos profissionais da Microscopia Eletrônica e das oficinas da Mecânica Fina e Vidraria.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado concedida.

A todos, que de qualquer forma, acreditaram no meu potencial e/ou contribuíram para a realização deste trabalho.

CURRICULUM VITAE RESUMIDO

1. Formação Acadêmica

Pós-Graduação:

08/2006 a 08/2010 – Doutorado em Ciências (Área de Química Analítica)
Instituição: Instituto de Química – UNICAMP
Título da Tese: Desenvolvimento e Aplicação de Nanosuportes e Óxidos Pouco Explorados para Fotocatálise Heterogênea.
Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

03/2004 a 07/2006 - Mestrado em Química (Área de Química Analítica)
Instituição: Instituto de Química – UNICAMP
Título da Dissertação: Utilização da Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Atmosferas Confinadas
Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Graduação:

02/2000 a 01/2004 – Bacharelado em Química (Opção Tecnológica)
Instituição: Universidade Estadual de Londrina – UEL
Título do Trabalho de Conclusão do Curso: Incorporação de Resíduos Químicos em Massa de Concreto como Método de Disposição Final.
Orientadora: Prof. Dra. Sonia Maria Nobre Gimenez

2. Produção científica

2.1. Resumo de trabalhos científicos apresentados em congressos

24 trabalhos em eventos nacionais e 8 trabalhos em eventos internacionais.

2.2. Artigos publicados em revistas científicas indexadas

1. PASCHOALINO, M.P.; Alfaya, A.A.S.; Yabe, M.J.S.; Gimenez, S.M.N. (2006). Incorporação de CuSO_4 residual em argamassa, como método de disposição final. *Quim. Nova*, 24, 699-703.
2. GIMENEZ, S.M.N.; Alfaya, A.A.S.; Alfaya, R.V.S.; Yabe, M.J.S.; Galão, O.F.; Bueno, E.A.S.; Paschoalino, M. P.; Pescada, C.E.A.; Hirose, T.; Gonçalves, P.B. (2006). Diagnóstico das condições de laboratórios, execução de atividades práticas e resíduos químicos produzidos nas escolas de Ensino Médio de Londrina - PR. *Química Nova na Escola*, 23, 32-37.
3. PASCHOALINO, M.P.; Kiwi, J.; Jardim, W.F. (2006). Gas-phase photocatalytic decontamination using polymer supported TiO_2 . *Appl. Catal. B: Environ.*, 68, 68-73.
4. OLIVEIRA, H.G.; Nery, D.C.; Paschoalino, M.P.; Jardim, W.F. ; Longo, C. (2007) Photoelectrochemical and photocatalytic properties of nanocrystalline TiO_2 electrodes. *Proceedings of SPIE*, 6650, 65500T-65509T.

-
5. PASCHOALINO, M.P.; Guedes, N.C.C.; Jardim, W.F.; Mielczarski, E.; Mielczarski, J.A.; Bowen, P.; Kiwi, J. (2008) Inactivation of E coli Mediated by High Surface Area CuO Accelerated by Light Irradiation >360 nm. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 119, 105-111.
 6. PASCHOALINO, M.P.; Jardim, W.F. (2008) Indoor air disinfection using a polyester supported TiO₂ photo-reactor. *Indoor Air*, 18, 473-479.
 7. SILVA, V.P.; Paschoalino, M.P.; Gonçalves, M.C.; Felisberti, M.I.; Jardim, W.F.; Yoshida, I.V.P. (2009) Silicone rubbers filled with TiO₂: characterization and photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*, 113, 395-400.
 8. PASCHOALINO, M.P.; Marcone, G.P.S.; Jardim, W.F. (2010) Os nanomateriais e a questão ambiental. *Quim. Nova*, 33, 421-430.
 9. PASCHOALINO, M.P.; Sodré, F.F.; Jardim, W.F. (2010) Synthesis, physiochemical characterization and photocatalytic performance of a high surface area TiO₂/SiO₂-based support. *Appl. Catal. B: Environ.*, **submetido**.

2.3 Patente

Sistema de purificação de água utilizando um eletrodo de TiO₂ nanocristalino para remoção de poluentes orgânicos. Protocolado em 26/03/2009 sob o n  INPI PI0900374-6. Autores: Cláudia Longo, Haroldo Gregório de Oliveira e Matheus Paes Paschoalino.

2.4 Material didático

PASCHOALINO, M. P.; Montagner, C. C.; Jardim, W. F. Aplicação da Fotocatálise Heterog nea na Desinfecção de água e Ar. Campinas: LQA, 2005 (Caderno Temático (Apostila)). Disponível em: <http://lqa.iqm.unicamp.br>

3. Experiência profissional / Atividade docente

Auxiliar Didático em disciplinas na Graduação - UNICAMP

1. 2  sem. 2004 - QA 213 – Química Analítica – Curso: Engenharia de Alimentos - 8 horas/aula semanais.
2. 1  sem. 2007 - QA 316 – Química Analítica III – Curso: Química - 8 horas/aula semanais.
3. 1  sem. 2008 - QA 111 – Química Analítica I – Curso: Química - 8 horas/aula semanais (responsável por 25 % do conteúdo teórico).
4. 1  sem. 2009 - QA 316 – Química Analítica III – Curso: Química - 8 horas/aula semanais (responsável por 50 % do conteúdo teórico).

4. Eventos

1. Participação em 27 eventos nacionais e 4 internacionais.
2. Organização de 5 eventos nacionais.

RESUMO

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE NANOSUORTES E ÓXIDOS POUCO EXPLORADOS PARA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea é uma técnica com grande aplicabilidade comercial quando o fotocatalisador encontra-se na forma suportada. O semiconductor mais estudado como fotocatalisador é o TiO_2 , principalmente o P25 (Degussa) devido suas excelentes propriedades físico-químicas e fotocatalíticas. Além do TiO_2 , óxidos como ZnO e SiO_2 também foram amplamente avaliados, enquanto que outros como CuO e Ga_2O_3 foram muito pouco estudados. Trabalhos recentes mostraram que a eficiência dos fotocatalisadores pode ser prejudicada em função do tipo de suporte ou substrato a que estes são fixados, devido a fatores como ligação catalisador-suporte ineficiente, além de possíveis alterações morfológicas durante a deposição. Dentro deste contexto os objetivos deste trabalho foram: (a) desenvolver um suporte nanoestruturado ideal para o P25, composto por $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, que possibilite sua fixação simples e rápida sobre superfícies de vidro e (b) avaliar a eficiência de CuO com alta área superficial na inativação fotocatalítica de *E. coli* e analisar a atividade fotocatalítica de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ na degradação de compostos orgânicos. Como resultados obtiveram-se suportes nanoestruturados (100 a $315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) com alta adesão em vidro, suportando o P25 eficientemente para degradação de compostos emergentes (hormônios e antibióticos) em diferentes tipos de reatores sob iluminação natural e artificial. Óxidos de cobre com altas áreas superficiais ($> 40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) mostraram-se eficientes na inativação de *E. coli* (10^7 UFC mL^{-1}) após 1 ou 4 h de irradiação ($\lambda > 360 \text{ nm}$). O $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1 g L^{-1}) apresentou-se seletivo para degradação de BTEX (4 mg L^{-1}) utilizando-se uma lâmpada germicida como fonte de fótons.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea, Sílica/Titânia, Óxido de cobre, Óxido de gálio.

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF NANOSUPPORTS AND LEAST EXPLORED OXIDES FOR HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS

Heterogeneous photocatalysis is a technique with high commercial applicability when the photocatalyst is supported onto a substrate. The most studied semiconductor used as photocatalyst is the P25 TiO₂ (Degussa) due to its excellent physiochemical and photocatalytic properties. Besides TiO₂, other oxides such as ZnO and SiO₂ were also studied, while CuO and Ga₂O₃ did not receive similar interest. Recent publications showed that photocatalyst efficiency could be impaired depending of the nature of the support or the substrate used, due to factors like inefficient catalyst-support bond and morphological alterations that can occur during deposition process. In this context, the purposes of this work were: (a) to develop a nanosupport for the P25, synthetizing a TiO₂/SiO₂ composite capable of fixing it over glass surfaces; (b) to evaluate the high surface area CuO efficiency on the photocatalytical inactivation of *E. coli*, and (c) to evaluate the photocatalatyc activity of β -Ga₂O₃ on the degradation of organic compounds. Nanostructured supports were obtained (100 to 315 m² g⁻¹) with high adhesion over glass, supporting P25 efficiently and allowing the degradation of emerging compounds (hormones and antibiotics) using different reactors under natural and artificial illumination. Copper oxides with high surface area (> 40 m² g⁻¹) showed to be efficient on the *E. coli* inactivation (10⁷ CFU mL⁻¹) after 1 or 4 h irradiation (λ > 360 nm). β -Ga₂O₃ (1 g L⁻¹) was selective for BTEX degradation (4 mg L⁻¹) using a germicidal lamp as photons source.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, Silica/Titania, Copper oxide, Gallium oxide.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	xxi
LISTA DE TABELAS.....	xxiii
LISTA DE FIGURAS	xxv
1. APRESENTAÇÃO.....	1
2. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	5
3. SUPORTES NANOESTRUTURADOS DE TiO₂/SiO₂.....	11
3.1 INTRODUÇÃO	13
3.1.1 SUPORTES PARA FOTOCATALISADORES.....	15
3.2 PARTE EXPERIMENTAL.....	18
3.2.1 Reagentes e soluções.....	18
3.2.2 Síntese do óxido misto TiO ₂ /SiO ₂	20
3.2.3 Caracterização	20
3.2.4 Preparo da superfície catalítica sobre vidros	22
3.2.5 Ensaio fotocatalítico	23
3.2.5.1 Ensaio fotocatalítico usando reator anular e radiação UV-A ..	24
3.2.5.1.1 Avaliação da eficiência do processo	27
3.2.5.2 Ensaio fotocatalítico em placas de Petri.....	28
3.2.5.3 Ensaio fotocatalítico usando um reator solar tipo coletor parabólico composto (CPC)	29
3.2.5.3.1 O reator CPC.....	30
3.2.5.3.2 Experimentos usando o reator CPC.....	33
3.2.5.3.3 Avaliação da eficiência do processo	34
3.2.6 Tratamento dos resíduos	35
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.3.1 Caracterização	37
3.3.1.1 Estudo vibracional.....	37

3.3.1.2	Cristalinidade e área superficial	39
3.3.1.3	Microestrutura, composição elementar e band gap do $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ de alta área superficial	42
3.3.2	Ensaio fotocatalíticos	47
3.3.2.1	Ensaio fotocatalíticos usando reator anular e radiação UV-A ..	47
3.3.2.2	Ensaio em placa de Petri	51
3.3.2.3	Ensaio fotocatalíticos usando um reator solar tipo coletor parabólico composto (CPC)	52
3.3.2.3.1	Ensaio preliminar com reator CPC	53
3.3.2.3.2	Ensaio em batelada com reator CPC para degradação de fluoroquinolonas	54
3.3.2.3.3	Ensaio em fluxo contínuo com reator CPC para degradação de antibióticos	57
3.4	CONCLUSÕES	59
4.	DESINFECÇÃO USANDO CuO DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL	61
4.1	INTRODUÇÃO	63
4.1.1	Desinfecção pela radiação ultravioleta (UV)	63
4.1.2	Desinfecção pela fotocatalise heterogênea	64
4.1.3	Óxidos de cobre	66
4.2	PARTE EXPERIMENTAL	68
4.2.1	Reagentes e soluções	68
4.2.2	Síntese do CuO de diferentes áreas superficiais	70
4.2.3	Caracterização	72
4.2.4	Ensaio fotocatalíticos	73
4.2.4.1	Fonte de radiação visível e configuração dos ensaios	74
4.2.4.2	Ensaio preliminar de avaliação da atividade fotocatalítica	75
4.2.4.3	Avaliação da atividade biocida dos ensaios realizados	77
4.2.4.4	Ensaio biocida empregando-se CuO de diferentes áreas superficiais	79
4.2.4.5	Ensaio biocida empregando-se diferentes intensidades de radiação ..	79

4.2.4.6	Ensaio biocida empregando-se diferentes doses de radiação...	80
4.2.4.7	Ensaio biocida empregando-se diferentes concentrações de CuO 77 m ² g ⁻¹	80
4.2.4.8	Determinação da concentração de íons Cu ⁺ durante os ensaios fotocatalíticos	80
4.2.4.9	Determinação da concentração de H ₂ O ₂ durante os ensaios fotocatalíticos	81
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
4.3.1	Caracterização	82
4.3.1.1	Microestrutura, tamanho de partículas e composição elementar superficial	82
4.3.1.2	Cristalinidade e estudo vibracional	88
4.3.2	Ensaio fotocatalítico	89
4.3.2.1	Atividade fotocatalítica do CuO	89
4.3.2.2	Atividade biocida do CuO de alta área superficial	90
4.3.2.3	Influência da dose de radiação na atividade biocida	94
4.3.2.4	Reações paralelas e mecanismos	95
4.4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	99
5.	ENSAIOS COM β-Ga₂O₃	101
5.1	INTRODUÇÃO	103
5.2	PARTE EXPERIMENTAL	109
5.2.1	Reagentes e soluções	109
5.2.2	Síntese do β -Ga ₂ O ₃	109
5.2.3	Caracterização	110
5.2.4	Ensaio fotocatalítico	111
5.2.4.1	Degradação de AS usando β -Ga ₂ O ₃ em suspensão	112
5.2.4.1.1	Avaliação da eficiência do processo	112
5.2.4.2	Degradação de AS usando β -Ga ₂ O ₃ suportado	113
5.2.4.2.1	Avaliação da eficiência do processo	114
5.2.4.3	Degradação de BTEX usando β -Ga ₂ O ₃ em suspensão	114
5.2.4.3.1	Avaliação da eficiência do processo	115

SUMÁRIO

5.2.5 Tratamento dos resíduos	117
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	117
5.3.1 Caracterização	117
5.3.1.1 Cristalinidade e área superficial específica	117
5.3.1.2 Estudo vibracional e composição elementar	119
5.3.1.3 Ativação e <i>band gap</i>	121
5.3.1.4 Microestrutura e tamanho das partículas	122
5.3.2 Ensaaios fotocatalíticos	127
5.3.2.1 Ensaaios utilizando AS como composto-modelo	127
5.3.2.2 Ensaaios utilizando BTEX como compostos-modelo	129
5.4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	133
6. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	135
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	139

LISTA DE ABREVIATURAS

AEMET	Agência Estatal de Meteorologia da Espanha
AS	Ácido salicílico
BC	Banda de condução de um semicondutor
BET	Método Brinier-Emmett-Teller para área superficial específica
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (orto, meta, para)
BV	Banda de valência de um semicondutor
COT	Carbono orgânico total
COV	Compostos orgânicos voláteis
CPC	Reator solar do tipo Coletor Parabólico Composto
DAD	Detector de arranjo de diodos
DNA	Ácido desoxirribonucléico
DPD	n,n-dietil-p-fenilenodiamina
DRX	Difratometria de raios-X
E2	Hormônio 17 β -estradiol
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
EPFL	Instituto Federal Suíço de Tecnologia
FID	Detector por ionização em chama
FLD	Detector de fluorescência
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GC	Cromatografia gasosa
HMPC	Hidroxipropilmetilcelulose
IARC	International Agency for Research on Cancer
LC-MS-MS	Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas
MCM	Meio de cultura mínimo
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MRM	Monitoramento de múltiplas reações
P25	TiO ₂ comercial (Degussa)

LISTA DE ABREVIATURAS

P25/TiO₂/SiO₂	TiO ₂ P25 depositado sobre TiO ₂ /SiO ₂
PCA	<i>Plate Count Agar</i>
POA	Processos oxidativos avançados
PTFE	Politetrafluoretileno
RNA	Ácido ribonucléico
SPME	Microextração em fase sólida
TEOS	Tetraetilortossilicato
TiO₂/SiO₂	Óxido misto composto por TiO ₂ (titânia) e SiO ₂ (sílica)
UCM	Universidad Complutense de Madrid
UFC	Unidades formadoras de colônias
UV	Ultravioleta
UV-A	Radiação ultravioleta de baixa energia (400 a 315 nm)
UV-C	Radiação ultravioleta de alta energia (280 a 200 nm)
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Estimativa da porcentagem de anatase e tamanho do cristalito dos sólidos.....41

Tabela 3.2 – Estimativa da porcentagem de anatase, do tamanho do cristalito e da área superficial do óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ escolhido como suporte.....41

Tabela 4.1 – Composição atômica das superfícies dos sólidos obtida por XPS (%) para os elementos Cu, O, C, Na, K, P e S.85

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Número estimado de artigos científicos publicados em revistas indexadas na base de dados "Web of Science", de 1985 a 2009, contemplando o uso de diferentes compostos como fotocatalisadores (ISI Web of Knowledge, 2010a-j).....9

Figura 3.1 – Estrutura cristalina das formas alotrópicas do TiO_2 : Anatase, rutilo e brookita 14

Figura 3.2 – Imagens 3D obtidas por microscopia de força atômica de uma superfície de TiO_2 depositado (a) diretamente sobre vidro e (b) sobre um filme de sílica fixado previamente em vidro..... 17

Figura 3.3 – Esquema do procedimento utilizado na deposição do suporte de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sobre vidro e do fotocatalisador TiO_2 P25 sobre o suporte.....23

Figura 3.4 – Aspecto visual dos tubos de vidro usados no reator no anular: (a) sem tratamento, (b) após a deposição do $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, (c) após o suporte do P25 sobre o $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ previamente depositado no vidro ($\text{P25}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$).24

Figura 3.5 – Reator anular confeccionado para a realização de ensaios preliminares com o suporte $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sintetizado. A figura ilustra um experimento de fotólise (sem nenhum sólido suportado nas paredes internas) utilizando-se radiação UV-A.25

Figura 3.6 – Esquema experimental utilizado nos experimentos fotocatalíticos preliminares para degradação de AS e E2: (a) reator anular, (b) lâmpada de luz negra de 8 W (UV-A, 365 nm), (c) tampa com septo, (d) bomba submersa, (e) tanque de reciclo, (f) mangueiras de silicone.....26

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.7** – Estruturas químicas dos compostos-modelo utilizados nos ensaios fotocatalíticos preliminares: (a) Ácido salicílico (AS) e (b) 17 β -estradiol.....26
- Figura 3.8** – Cromatograma típico obtido para o 17 β -estradiol extraído em modo MRM. O pico em verde representa o sinal referente à transição (m/z) 271,0 $\rightarrow$ 238,9 (usado para quantificação) e o pico em azul representa o sinal referente à transição (m/z) 271,0 $\rightarrow$ 238,9 (usado para confirmação).28
- Figura 3.9** – Placas de Petri irradiadas por (a) radiação UV-A artificial ($\lambda \cong 365$ nm) proporcionada por uma lâmpada de luz negra de 30 W e (b) radiação solar.29
- Figura 3.10** – Índice máximo diário de radiação UV para a cidade de Madri no ano de 2009 e média do índice entre os anos de 1995 e 2008.29
- Figura 3.11** – Vistas do reator CPC utilizado: (a) frontal e (b) lateral.30
- Figura 3.12** – Esquema do perfil das superfícies parabólicas espelhadas em forma de W e das diversas formas de captação da radiação incidente.30
- Figura 3.13** – (a) espectro de irradiância solar de referência e (b) espectro de transmissão do vidro externo empregado no reator CPC...31
- Figura 3.14** – (a) Esquema da configuração dos tubos de vidro coaxiais localizados nos focos das superfícies parabólicas, (b) detalhe do tubo de vidro localizado no anulo central de cada tubo com a superfície P25/TiO₂/SiO₂ depositada.32
- Figura 3.15** – (a) *dip-coating* manual dos tubos internos; (b) superfície dos tubos após os processos de deposição (P25/TiO₂/SiO₂).32
- Figura 3.16** – (A) Componentes principais do reator solar (a) CPC, (b) bomba centrífuga, (c) reservatório, (d) septo para amostragem, (B) Detalhe do reservatório e do septo usado para amostragem.....33
- Figura 3.17** – Estruturas químicas dos antibióticos utilizados como compostos-modelo nos ensaios com reator solar CPC: (a) levofloxacin, (b) ciprofloxacina, (c) enrofloxacin e (d) trimetoprim.34

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.18 – Cromatograma típico obtido para a separação das fluoroquinolonas levofloxacina (L), ciprofloxacina (C) e enrofloxacina (E).....	35
Figura 3.19 – Espectros FTIR dos TiO_2 sintetizados sob diferentes condições de temperatura.....	37
Figura 3.20 – Espectros FTIR dos óxidos mistos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sintetizados sob diferentes condições de temperatura.....	38
Figura 3.21 – Difratoograma de raios-X dos sólidos sintetizados.	39
Figura 3.22 – Difratoograma de raios-X do óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ otimizado e do fotocatalisador TiO_2 P25.	42
Figura 3.23 – Espectros de (a) reflectância difusa na região UV/Vis do óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e do TiO_2 P25 e de (b) emissão das lâmpadas fluorescentes de luz negra	43
Figura 3.24 – Espectros de reflectância difusa na região UV/Vis do óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e do TiO_2 P25.	44
Figura 3.25 – Micrografias obtidas por MEV do óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, ampliadas em: (a) 1.000x, (b) 5.000x, (c) 15.000x, (d) 40.000x, (e) 60.000x e (f) 80.000x..	41
Figura 3.26 – (a) Imagem obtida por MET e respectivo (b) histograma de distribuição dos tamanhos de partícula.....	45
Figura 3.27 – Micrografias da lateral de uma lamínula de vidro mostrando as partículas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ suportadas. Ampliações de (a) 400 e (b) 6.000 vezes..	45
Figura 3.28 – Micrografias da lateral de uma lamínula de vidro mostrando a camada de TiO_2 P25/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Ampliações de (a) 550 e (b) 5.000 vezes.	46
Figura 3.29 – Espectros de EDS de 3 diferentes regiões dos sólidos P25 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ suportados sobre vidro.	46
Figura 3.30 – Variação da concentração de COT da solução de AS 16 mg L ⁻¹ (310 mL) durante os processos de fotólise e fotocátalise usando as superfícies $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, TiO_2 P25 e P25/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ depositadas nas paredes internas de um reator anular de vidro (24 cm) operando em recirculação (30 L h ⁻¹) equipado com	

LISTA DE FIGURAS

uma lâmpada fluorescente de luz negra (UV-A, $\lambda \sim 365$ nm). * O P25 depositado diretamente sobre o vidro foi lixiviado durante os ensaios.....48

Figura 3.31 – Variação no espectro de absorção no UV da solução de AS 16 mg L⁻¹ (310 mL) durante o processo fotocatalítico (P25/TiO₂/SiO₂) em um reator anular de vidro (24 cm) operando em recirculação (30 L h⁻¹) equipado com uma lâmpada fluorescente de luz negra (UV-A, $\lambda \sim 365$ nm)..48

Figura 3.32 – Variação no espectro de absorção no UV da solução de AS 16 mg L⁻¹ (310 mL) proporcionada por um reator anular de vidro (24 cm) operando em recirculação (30 L h⁻¹) equipado com uma lâmpada fluorescente de luz negra (UV-A, $\lambda \sim 365$ nm) durante os processos de (a) fotólise direta (sem sólidos depositados) e (b) fotocatalise heterogênea (TiO₂/SiO₂)..49

Figura 3.33 – Variação da concentração remanescente normalizada do 17 β -estradiol 1 mg L⁻¹ (310 mL) durante os processos de fotólise e fotocatalise heterogênea usando a superfície P25/TiO₂/SiO₂ depositada nas paredes internas de um reator anular de vidro (24 cm) operando em recirculação (30 L h⁻¹) equipado com uma lâmpada fluorescente de luz negra (UV-A, $\lambda \sim 365$ nm).....50

Figura 3.34 – Variação da concentração de COT da solução de AS 50 mg L⁻¹ (10 mL) durante os processos de fotólise ou fotocatalise usando a superfície P25/TiO₂/SiO₂ depositada em placas de Petri de vidro (5,1 cm de diâmetro) irradiadas por uma lâmpada fluorescente de luz negra (UV-A, $\lambda \sim 365$ nm) durante 2 horas.....51

Figura 3.35 – Concentração remanescente da solução de 17 β -estradiol 0,01 mg L⁻¹ (10 mL) durante os processos de fotólise ou fotocatalise usando a superfície P25/TiO₂/SiO₂ depositada em placas de Petri de vidro (5,1 cm de diâmetro) irradiadas por radiação solar durante 3 horas (11:00 h – 13:00 h).52

Figura 3.36 – Variação no espectro de absorção no UV da solução de AS 16 mg L⁻¹ (20 L) durante o processo fotocatalítico (P25/TiO₂/SiO₂) em um reator solar CPC operando em recirculação (2 L min⁻¹).....54

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.37 – Concentração remanescente normalizada das fluoroquinolonas (20 L, 1 mg L⁻¹) durante processo de fotólise de 5 horas no reator CPC operando em batelada (2 L min⁻¹).....55

Figura 3.38 – Concentração remanescente normalizada das fluoroquinolonas (20 L, 1 mg L⁻¹) durante processo de fotocatalise (P25/TiO₂/SiO₂) de 5 horas no reator CPC operando em batelada (2 L min⁻¹).....55

Figura 3.39 – Concentração remanescente normalizada de levofloxacin (20 L, 1 mg L⁻¹) durante os processos de fotólise e fotocatalise (P25/TiO₂/SiO₂) no reator CPC operando em batelada (2 L min⁻¹).....56

Figura 3.40 – Concentração remanescente normalizada de levofloxacin 1,0 e 0,01 mg L⁻¹ (20 L) durante o processo fotocatalítico (P25/TiO₂/SiO₂) no reator CPC operando em batelada (2 L min⁻¹).....56

Figura 3.41 – Concentração remanescente normalizada de levofloxacin 0,5 mg L⁻¹ (30 L) durante o processo fotocatalítico (P25/TiO₂/SiO₂) no reator CPC operando em modo contínuo (passagem única) a 0,2 L min⁻¹.....58

Figura 3.42 – Concentração remanescente normalizada de trimetoprim 0,5 mg L⁻¹ (30 L) durante o processo fotocatalítico (P25/TiO₂/SiO₂) no reator CPC operando em modo contínuo (passagem única) a 0,2 L min⁻¹.....58

Figura 4.1 – Dimerização fotoquímica de duas timinas provocada pela radiação UV.....64

Figura 4.2 – Estrutura cristalina do óxido de cobre (I) – Cu₂O, também chamado de cuprita.66

Figura 4.3 – Estrutura cristalina do óxido de cobre (II) – CuO, também chamado de tenorita.....67

Figura 4.4 – Condições de aquecimento empregadas em um forno tubular sob fluxo de Ar durante a síntese do CuO de alta área superficial a partir da

LISTA DE FIGURAS

decomposição térmica de oxalato de cobre.....	71
Figura 4.5 – Aparato experimental usado como fonte de radiação visível para os ensaios fotocatalíticos.....	74
Figura 4.6 – Espectro de emissão da lâmpada de vapor de Hg utilizada (região do UV-Vis). A parte rachurada representa à faixa de radiação UV absorvida pelo recipiente amarelo. O gráfico menor apresenta o espectro de absorção deste recipiente.	75
Figura 4.7 – (a) Esquema da configuração, (b) vista lateral e (c) vista superior do aparato usado nos experimentos de avaliação da atividade fotocatalítica do CuO.	76
Figura 4.8 – Estruturas químicas dos compostos-modelo utilizados: (a) Orange II e (b) azul de metileno.	78
Figura 4.9 – Amostra das telas de aço inox de diferentes malhas utilizadas, as quais promoviam a redução da intensidade da radiação inicial em: (a) 2x (14,7 mW cm ⁻²) e (b) 12x (2,4 mW cm ⁻²).....	79
Figura 4.10 – Micrografias obtidas por MEV do CuO de 40 m ² g ⁻¹ , onde predominam: (a,b) partículas cúbicas e esféricas (c,d) ampliadas em 10.000x e 40.000x, respectivamente.....	83
Figura 4.11 – Espectro de fluorescência por energia dispersiva de raios-X (EDS) do CuO 40 m ² g ⁻¹	84
Figura 4.12 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do CuO de 6,8 m ² g ⁻¹	84
Figura 4.13 – (a) Imagem obtida por MET e respectivo (b) histograma de distribuição dos tamanhos de partícula do CuO de 6,8 m ² g ⁻¹	85
Figura 4.14 – Espectros obtidos por XPS mostrando as linhas (A) 2p do cobre e (B) 2p do potássio e 1s do carbono para o CuO de 40 m ² g ⁻¹ nas condições: (a) recém preparado, e após diferentes tempos de contato com a suspensão bacteriana; (b) imediatamente após o contato, (c) após 1 h, (d) após 4 h.	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.15 – Difratoograma de raios-X do sólido utilizado destacando-se os picos em 32,6°; 35,6° e 38,7° referentes ao CuO e 36,4° e 42,3° referentes ao Cu₂O.88

Figura 4.16 – Espectro de FTIR do sólido utilizado destacando-se as vibrações características do CuO e do Cu₂O.....89

Figura 4.17 – Mineralização (pontos preenchidos) de azul de metileno (quadrados) e Orange II (círculos) usando radiação visível. Medidas de absorvância (pontos abertos) de azul de metileno em 665 nm e Orange II em 476 nm.....90

Figura 4.18 – Unidades formadoras de colônias (UFC) mL⁻¹ de *E. coli* obtidas.91

Figura 4.19 – UFC mL⁻¹ de *E. coli* obtidas em placas de Petri inoculadas com alíquotas das suspensões utilizadas (1 g L⁻¹ de CuO) nos processos fotocatalíticos usando CuO de diferentes áreas e radiação visível.....92

Figura 4.20 – UFC mL⁻¹ de *E. coli* obtidas em placas de Petri inoculadas com alíquotas das suspensões utilizadas empregando-se diferentes concentrações de CuO (77 m² g⁻¹) irradiadas com radiação visível.....93

Figura 4.21 – UFC mL⁻¹ de *E. coli* obtidas em placas de Petri inoculadas com alíquotas das suspensões utilizadas (1 g L⁻¹ de CuO 77 m² g⁻¹) sob diferentes doses de radiação.....94

Figura 4.22 – UFC mL⁻¹ de *E. coli* obtidas em placas de Petri inoculadas com alíquotas das suspensões utilizadas (1 g L⁻¹ de CuO) em diferentes intensidades de radiação.95

Figura 4.23 – Variação da concentração de Cu⁺ durante o experimento irradiado e não irradiado (escuro), em MCM com *E. coli* a 10⁷ UFC mL⁻¹.96

Figura 4.24 – Variação da concentração de H₂O₂ no MCM durante o experimento irradiado e não irradiado com e sem *E. coli* a 10⁷ UFC mL⁻¹97

Figura 5.1 – Estruturas químicas dos BTEX: 103

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.2 – Micro/nanoestruturas de Ga_2O_3 : (a) tubo (Zhang <i>et al.</i> , 2007), (b) fios (Chang & Wu, 2005), (c) espinha de peixe (Jalilian, 2006) e (d) fita (Zhang <i>et al.</i> , 2007).....	105
Figura 5.3 – Relações de transformação entre as formas de gália e seus hidratos.	106
Figura 5.4 – Representação dos níveis energéticos e <i>band gap</i> entre as bandas de valência (BV) e condução (BC) do TiO_2 e Ga_2O_3	107
Figura 5.5 – Estruturas cristalinas tridimensionais com uma célula unitária do: (a) $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ e do (b) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	108
Figura 5.6 – Esquema experimental utilizado na avaliação da atividade fotocatalítica do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: (a) lâmpada germicida de 30 W ($\lambda \sim 254$ nm), (b) placas de Petri contendo solução de AS com ou sem os catalisadores $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ e TiO_2 a 1 g L^{-1}	112
Figura 5.7 – Reator anular de 24 cm confeccionado em vidro com uma lâmpada germicida de 8 W no ânulo central e tampa com septo de silicone para amostragem.....	113
Figura 5.8 – Esquema experimental utilizado na avaliação da atividade fotocatalítica do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ na degradação dos BTEX: (a) frascos fechados de quartzo ou vidro selados e com septo, (b) 20 mL de solução de BTEX a 1,2 ou 4 mg L^{-1} com ou sem os catalisadores $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, P25 e $\text{P25}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a 1 g L^{-1} , (c) lâmpada germicida de 30 W.	115
Figura 5.9 – Esquema experimental do sistema de microextração em fase sólida (HS/SPME) utilizado neste trabalho.....	116
Figura 5.10 – Difratoograma de raios-X do óxido de gálio sintetizado evidenciando-se picos característicos da forma β (*).	118
Figura 5.11 – Espectro de absorção na região do infravermelho do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sintetizado. Em destaque estão as bandas características das vibrações das ligações Ga-O.	119

LISTA DE FIGURAS

- Figura 5.12** – Espectro de fluorescência por energia dispersiva de raios-X (EDS) do β -Ga₂O₃ sintetizado. 120
- Figura 5.13** – Espectros de (a) reflectância difusa na região UV/Vis para o β -Ga₂O₃ e o TiO₂ P25 com as respectivas retas tangentes e de (b) emissão das lâmpadas fluorescentes germicidas..... 122
- Figura 5.14** – Micrografias obtidas por MEV do β -Ga₂O₃, com ampliações de: (a) 1.600x, (b) 2.000x, (c) 15.000x e (d) 40.000x. 123
- Figura 5.15** – Micrografias selecionadas do β -Ga₂O₃ sintetizado evidenciando as estruturas na forma de microbastões. Ampliações de: (a) 15.000x, (b) 35.000x e (c) 40.000x..... 124
- Figura 5.16** – Esquema representando a oxidação superficial de um cristal de GaN gerando Ga₂O₃. 125
- Figura 5.17** – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do β -Ga₂O₃..... 126
- Figura 5.18** – (a) Imagem obtida por MET e respectivo (b) histograma de distribuição dos tamanhos de partícula do β -Ga₂O₃ sintetizado. 126
- Figura 5.19** – Redução do COT de uma solução de AS (~ 64 mg mL⁻¹) por processos de fotólise, adsorção no escuro e fotocatalise usando TiO₂ e Ga₂O₃ em suspensão (1 g L⁻¹) após 2 h de experimento com radiação UV germicida (30 W). 128
- Figura 5.20** – Redução do COT de uma solução de AS (~ 44 mg mL⁻¹) usando reator fotocatalítico com β -Ga₂O₃ suportado e lâmpada germicida de 8 W..... 129
- Figura 5.21** – Concentração de BTEX residual após experimentos de fotólise, adsorção no escuro e fotocatalise, realizados em frascos de vidro contendo 300 µg L⁻¹ de cada BTEX. A concentração dos catalisadores empregada foi de 1 g L⁻¹. 130
- Figura 5.22** – Concentração de BTEX residual após experimentos de fotólise, adsorção no escuro e fotocatalise, realizados em frascos de quartzo contendo 1000 µg L⁻¹ de cada BTEX. A concentração dos catalisadores empregada foi de

LISTA DE FIGURAS

1 g L⁻¹ 131

Figura 5.23 – Cromatogramas obtidos por HS/SPME e GC/FID para o ensaio com 1 mg L⁻¹ de cada BTEX nas seguintes condições: (a) antes do experimento, (b) após 2 horas de fótólise por radiação UV-C, (C) após 2 horas de fotocatalise com TiO₂ P25 a 1 g L⁻¹ e (d) após 2 horas de fotocatalise com β-Ga₂O₃ a 1 g L⁻¹.
..... 132

CAPÍTULO 1

APRESENTAÇÃO

1. APRESENTAÇÃO

Esta tese de doutorado é apresentada em sete capítulos que apontarão a relevância de se estudar outros fotocatalisadores (CuO e $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) além dos tradicionais TiO_2 P25 (Degussa) e ZnO , e ainda investigar o desempenho de diferentes materiais (baseados em $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) sintetizados no LQA como suportes nanoestruturados para os fotocatalisadores tradicionais.

Neste primeiro capítulo é apresentado o formato desta tese, evidenciando os principais aspectos tratados em cada capítulo. O segundo capítulo traz uma introdução onde são expostas as justificativas e os objetivos do trabalho.

No terceiro capítulo são apresentadas as rotas de síntese avaliadas para se obter sólidos mistos titânia/sílica ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) de alta área superficial para serem aplicados de forma simples em superfícies vítreas e atuarem como suporte de interface entre o vidro e o fotocatalisador P25. Também são apresentadas as etapas de caracterização e avaliação de desempenho em ensaios fotocatalíticos em fase aquosa sob diferentes condições de volume de solução a ser tratada, fontes de radiação (artificial e solar) e área de catalisador exposta. Nesta última, os compostos-modelo mais relevantes cuja degradação foi avaliada, foram contaminantes emergentes das classes dos hormônios (17β -estradiol) e antibióticos (fluoroquinolonas e trimetoprim).

O quarto capítulo trata da síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de óxidos de cobre II (CuO) de alta área superficial visando promover desinfecção em fase aquosa, empregando como fonte de fótons principalmente radiação visível.

O quinto capítulo versa sobre a síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica do óxido de gálio em sua forma β ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$), buscando a degradação de compostos orgânicos, principalmente benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEx), utilizando radiação ultravioleta (UV) germicida de

alta energia (UV-C) para ativação do material.

O sexto capítulo traz a conclusão geral e um resumo sobre os principais resultados e discussões levantadas durante o desenvolvimento do trabalho, além de sugestões de futuras linhas de pesquisa que poderiam corroborar para o entendimento pleno dos temas tratados nesta tese. O sétimo capítulo apresenta as referências bibliográficas consultadas.

CAPÍTULO 2

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

2. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

2.1. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO

A fotocatalise heterogênea é um dos Processos Oxidativos Avançados (POA) com maior tendência de aplicação comercial na descontaminação e desinfecção dos diferentes compartimentos ambientais (Tryk *et al.*, 2000), principalmente quando o fotocatalisador está suportado (Farreras & Curcó, 2001), pois eliminam-se os problemas de filtração inerentes aos processos em suspensão. Deste modo, quando o fotocatalisador suportado é irradiado por radiação de energia adequada ao seu *band gap*, elétrons da banda de valência (BV) são promovidos para a banda de condução (BC) gerando uma superfície reativa, pela formação de sítios redutivos e oxidantes na superfície do catalisador (Kondo *et al.*, 2003).

A eficiência dos fotocatalisadores pode ser prejudicada em função do tipo de suporte e/ou substrato em que são depositados, já que dependendo da natureza deste, a ligação catalisador-suporte pode ser ineficiente, ou ainda a área de catalisador exposta pode ser menor em função das características físicas do suporte, podendo originar também alterações estruturais e morfológicas, que podem influenciar a atividade catalítica do sólido (Li *et al.*, 2006; Herrmann *et al.*, 1975).

Em grande parte dos trabalhos descritos na literatura, a deposição do fotocatalisador é diretamente dependente do método de síntese do fotocatalisador, principalmente quando o método empregado é a técnica sol-gel, na qual normalmente são realizadas reações de hidrólise e policondensação de alcóxidos de metais (Fu *et al.*, 1995; Airoidi & Farias, 2000; Brownson *et al.*, 2005), normalmente seguidas de um processo de deposição e posterior calcinação a temperaturas superiores a 400 °C (Candal *et al.*, 2001a), promovendo assim a fixação do material sobre algum substrato. Buscando uma independência entre o método de deposição e a técnica de síntese, propôs-se

neste trabalho sintetizar um suporte nanoestruturado via sol-gel, visando obtê-lo na forma de pó, para que este fosse depositado quando houvesse necessidade em diferentes superfícies de forma rápida e simples, bastando o preparo de uma suspensão alcoólica do material seguida de um processo de secagem à temperatura ambiente ou secagem rápida em estufas a temperaturas inferiores a 60 °C.

O semicondutor mais exaustivamente produzido e testado em fotocatalise é o TiO_2 (titânia) em sua forma alotrópica anatase, devido principalmente ao seu elevado poder fotooxidante, o que estimulou sua utilização em diversas pesquisas ligadas à eliminação de contaminantes no ar, purificação de água, sistemas bactericidas e auto-limpantes (Alberici & Jardim, 1997; Iketani *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2005).

Além do TiO_2 , diversos sólidos como ZnO , Fe_2O_3 e SiO_2 já foram testados em processos fotocatalíticos (Tanaka & Hisanaga, 1994). Em proporção muito menor estão outros sólidos, como Al_2O_3 , ZnS , CdS , V_2O_5 , WO_3 , CuO e Ga_2O_3 (Myhailove *et al.*, 1993; Bandara *et al.*, 1996; Yanagida *et al.*, 2004; Bandara *et al.*, 2005; Desphande *et al.*, 2005; Hou *et al.*, 2006; Hsiung *et al.*, 2006), os quais têm sido usados principalmente na área de catálise tradicional (Herrmann *et al.*, 1975; Haneda *et al.*, 1999; Ikarashi *et al.*, 2002; Chary *et al.*, 2007), porém ainda pouco aplicados em fotocatalise heterogênea, como evidenciado na Figura 2.1.

Os compostos escolhidos para serem estudados neste trabalho foram o CuO e o $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, em função de propriedades intrínsecas observadas em cada um. A atividade fotocatalítica do CuO já foi avaliada na degradação de fenóis e seus derivados apresentando a interessante propriedade de quando sintetizado com grande área superficial, ser ativado por radiação visível (Bandara *et al.*, 2005; Hsiung *et al.*, 2006), além de promover a produção de peróxidos em condições ambientes de temperatura, os quais podem auxiliar na degradação de compostos orgânicos em fase aquosa (Bandara *et al.*, 2005). O Ga_2O_3 foi muito pouco explorado para uso fotocatalítico, sendo avaliado mais

recentemente na decomposição de H_2O em H_2 e O_2 e na destruição de 2-clorofenol, apresentando uma interessante seletividade para degradação de benzeno em fase gasosa (Hou *et al.*, 2006).

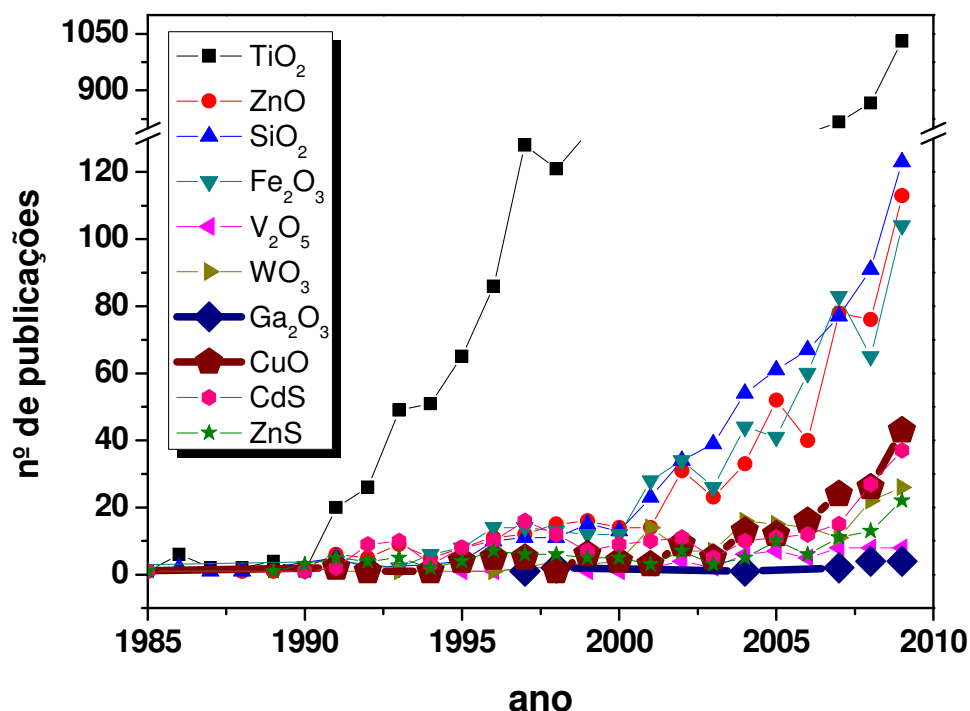


Figura 2.1 - Número estimado de artigos científicos publicados em revistas indexadas na base de dados "Web of Science", de 1985 a 2009, contemplando o uso de diferentes compostos como fotocatalisadores (ISI Web of Knowledge, 2010a-j).

Dentro deste contexto, os objetivos gerais e específicos do presente trabalho são apresentados a seguir no item 2.2.

2.2. OBJETIVOS

2.2.1. Gerais

- Desenvolver um suporte nanoestruturado ideal para o fotocatalisador TiO_2 P25, que permita que este seja fixado de forma simples e rápida sobre superfícies de vidro.

- Avaliar a atividade fotocatalítica de óxidos pouco explorados em fotocatalise heterogênea em aplicações direcionadas.

2.2.2. Específicos

- Desenvolver um suporte nanoestruturado na forma de pó, baseado em sólidos mistos titânia/sílica ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) com alta área superficial que possam ser aplicados através de procedimentos simples e rápidos em superfícies vítreas para atuarem como fixadores do fotocatalisador TiO_2 P25.
- Avaliar a atividade fotocatalítica e bactericida de CuO com alta área superficial quando irradiado por radiação visível.
- Avaliar a atividade fotocatalítica do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ na degradação de compostos orgânicos, principalmente os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos).

CAPÍTULO 3

SUPORTES

NANOESTRUTURADOS DE

TiO₂/SiO₂

3. SUPORTES NANOESTRUTURADOS DE $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

3.1 INTRODUÇÃO

A fotocatalise heterogênea consiste na irradiação de um semicondutor com fótons de energia suficiente para promover a transferência de um elétron (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando lacunas (h^+) na BV (Kondo *et al.*, 2003). Estes elétrons e lacunas fotogerados podem se combinar com espécies adsorvidas no catalisador, tais como água e oxigênio, gerando radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) altamente reativos capazes de destruir uma grande gama de poluentes (Kondo & Jardim, 1991; Ohtani *et al.*, 1992; Kim *et al.*, 2001), além de poder promover a inativação de microrganismos (Jacoby *et al.*, 1998; Sökmen *et al.*, 2001; Shchukin *et al.*, 2004; Cho *et al.*, 2004).

Geralmente, os fotocatalisadores utilizados são semicondutores, onde o TiO_2 anatase se destaca devido a algumas propriedades, como: (a) alta fotosensibilidade, (b) valor de *band-gap* (3,2 eV) adequado para utilização com radiação UV-A, assim como com radiação solar, (c) elevada estabilidade química, (d) é normalmente empregado à temperatura e pressão ambientes, (e) apresenta custo relativamente baixo e (f) dispensa o uso de reagentes coadjuvantes (Alberici & Jardim, 1997; Sakthivel *et al.*, 2004).

O TiO_2 possui três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookita (Figura 3.1) A anatase é a forma que apresenta a maior fotoatividade, sendo a componente principal do TiO_2 P25 (Degussa), que é o material mais empregado em fotocatalise, constituído por 80% anatase e 20% rutilo, com partículas muito pequenas (30 nm) e área superficial elevada ($\sim 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). O rutilo é descrito como sendo menos fotoativo e a brookita é sua forma mais rara (Alberici, 1996; Zioli & Jardim, 1998; Candal *et al.*, 2001a; Candal *et al.*, 2001b).

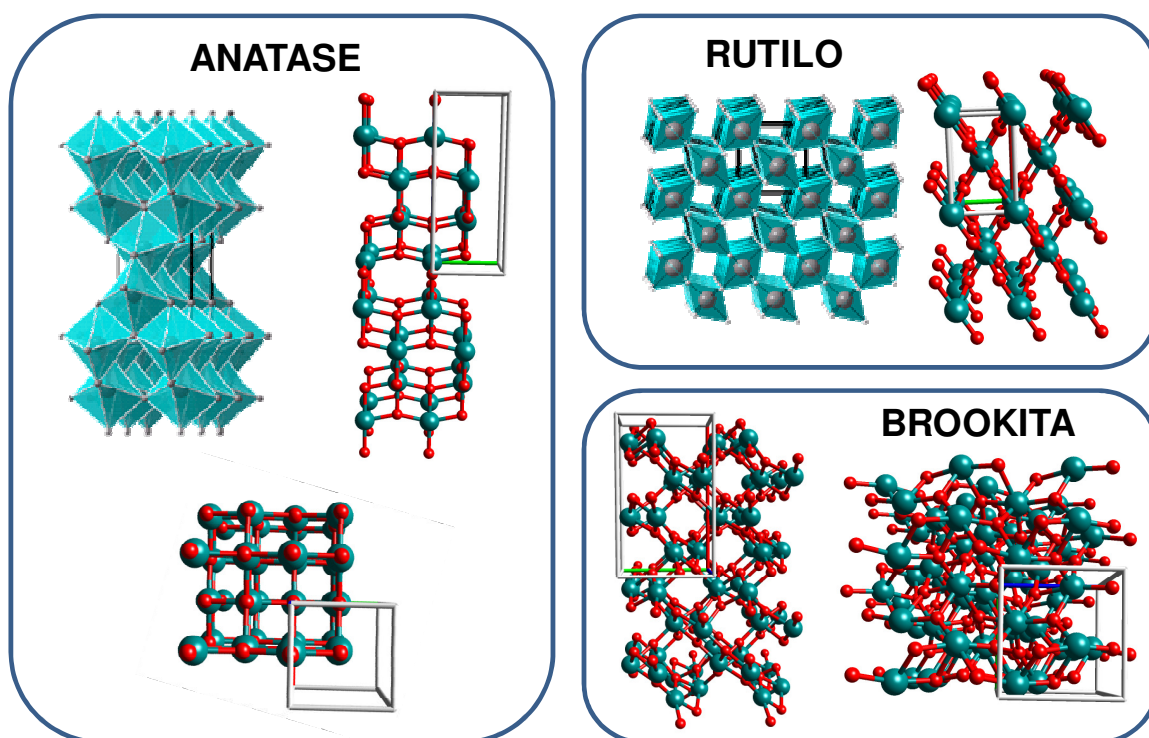


Figura 3.1 – Estrutura cristalina das formas alotrópicas do TiO_2 : Anatase, rutilo e brookita.

Fontes: Adaptado de Candal, R. J.; Bilmes, S. A.; Blesa, M. A. Semicondutores com actividad fotocatalítica, Em *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Blesa, M., ed.; Red CYTED VIII-G, Argentina, cap. 4, 2001a.

Burnett, M. N.; Johnson, C. K. ORTEP III: Oak ridge thermal ellipsoid plot program for crystal structure illustrations, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, 1996.

Os sistemas fotocatalíticos podem utilizar o catalisador em suspensão ou suportado (Farreras *et al.*, 2001). Com o objetivo de eliminar os problemas de filtração na utilização do catalisador em suspensão, um grande número de estudos tem sido desenvolvidos para imobilizar os fotocatalisadores em suportes rígidos e, de preferência, inertes (Guillard *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2006). Outra vantagem de se suportar o fotocatalisador é não permitir a aglomeração e crescimento das partículas em suspensão, uma vez que estas apresentam maior área superficial, e conseqüentemente maior atividade fotocatalítica, quando encontram-se em dimensões nanométricas e não aglomeradas (Murray *et al.*, 2000; Maroneze, 2008).

O processo mais utilizado para preparo de semicondutores

fotocatalisadores é o processo sol-gel, no qual normalmente são realizadas reações de hidrólise e policondensação de alcóxidos de metais de transição. Atualmente os alcóxidos mais comumente utilizados na síntese de novos materiais são os de Si, Al, Zn e Ti, embora seja possível a síntese de alcóxidos dos mais diversos elementos (Airoldi & Farias, 2000). As rotas sintéticas de óxidos metálicos via sol-gel constituem um método de custo não muito alto, sendo os materiais gerados pela hidrólise catalisada por ácidos ou bases, seguida da subsequente condensação dos precursores, gerando suspensões de partículas com dimensões nanométricas (Fu *et al.*, 1995; Brownson *et al.*, 2005).

O processo sol-gel apesar de originar superfícies catalisadoras muito eficientes, também apresenta alguns inconvenientes, como: (a) os géis formados geralmente são descritos como instáveis, (b) para haver reprodutibilidade na produção destes, as condições de síntese devem ser muito precisas e reprodutíveis (Airoldi & Farias, 2000), e (c) o preparo geralmente é realizado a partir de alcóxidos de titânio, cuja principal dificuldade é a rápida hidrólise sofrida quando em contato com a umidade atmosférica, praticamente obrigando o uso de agentes estabilizantes, o que encarece o processo (Nassar *et al.*, 2003).

3.1.1 SUPORTES PARA FOTOCATALISADORES

Quando o catalisador está na forma suportada, os processos normalmente utilizados para o preparo do material também são os processos sol-gel (Zoppi & Morteau, 2000; Guillard *et al.*, 2002), ou ainda a simples suspensão do catalisador em água e outros solventes, seguida da deposição nas paredes internas do reator, finalizando com a remoção do solvente (Alberici & Jardim, 1997; Kondo *et al.*, 2003; Cho *et al.*, 2004). Uma desvantagem destes métodos, principalmente em trabalhos de fase aquosa é o possível arraste do catalisador pelo efluente, causando a perda da atividade catalítica com o decorrer do tempo e a necessidade de aquecimento a altas temperaturas

(maiores que 400 °C), o que pode causar a alteração entre as formas alotrópicas do TiO_2 de anatase para o rutilo, que é pouco fotoativo (Lusvardi *et al.*, 1995; Zoppi & Mortean, 2000).

Os vidros são os principais substratos nos quais o TiO_2 é geralmente depositado em grande parte dos estudos fotocatalíticos. Quando a deposição ocorre de forma direta, sem qualquer material de interface entre TiO_2 e o vidro, pode ocorrer contaminação do TiO_2 pela lixiviação de íons Na^+ alterando a atividade fotocatalítica, em função de fatores como: os íons Na^+ (a) elevam a temperatura necessária para formação de anatase e aumentam o tamanho de partícula, (b) catalisam a recristalização da anatase para rutilo, (c) perturbam a cristalinidade do TiO_2 dificultando a formação de anatase, (d) criam centros de recombinação de pares elétron/lacuna, (e) podem produzir titanato de sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{TiO}_2$) ou fase brookita, e finalmente (f) absorvem CO_2 do ar formando carbonatos, causando um aumento na concentração de carbono do material (Stangar *et al.*, 2006).

Os suportes para fotocatalise heterogênea mais estudados são baseados no SiO_2 , tanto na forma de vidros de diferentes tipos como em forma de fibras de vidro, sílica fundida ou quartzo (Desu, 1992; Mikula *et al.*, 1995; Lepore *et al.*, 1996; Pozzo *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 2004). A grande utilização destes substratos se deve principalmente ao custo, à elevada estabilidade química, à alta área superficial específica e à transparência à luz, sendo o vidro de borossilicato também transparente à radiação ultravioleta (UV), consistindo assim em um bom suporte para fotocatalise. Como suporte, também já foram utilizados outros materiais, tais como: metais e ligas metálicas (aço inox, alumínio, titânio), cerâmicos (azulejos), zeólitas, carvão ativado, concreto e polímeros (Ha & Anderson, 1996; Yeber *et al.*, 1998; Lu *et al.*, 1999; Santos & Kondo, 2006; Paschoalino *et al.*, 2006; Silva *et al.*, 2009).

Stangar *et al.* (2006) demonstraram a influência do substrato na cristalinidade do TiO_2 utilizando imagens de microscopia de força atômica de duas superfícies, as quais são ilustradas na Figura 3.2. Na imagem (a), em que

o TiO_2 foi depositado diretamente sobre vidro, a superfície é menos homogênea com formação de aglomerados em diferentes regiões enquanto que na imagem (b), em que o TiO_2 foi depositado sobre uma camada de sílica previamente fixada em vidro, as partículas encontram-se mais isoladas proporcionando uma área superficial maior.

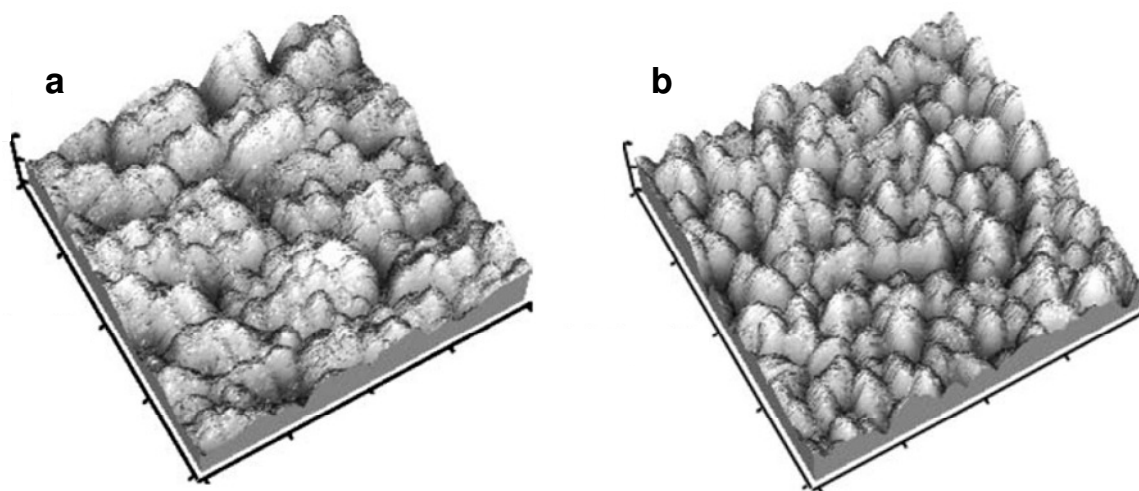


Figura 3.2 – Imagens 3D obtidas por microscopia de força atômica de uma superfície de TiO_2 depositado (a) diretamente sobre vidro e (b) sobre um filme de sílica fixado previamente em vidro.

Fonte: Adaptado de Stangar, U. L.; Cernigoj, U.; Trebse, P.; Maver, K.; Gross, S. Photocatalytic TiO_2 coatings: Effect of substrate and template. *Monatshefte für Chemie*, **2006**, 137, 647-655.

O óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ vem sendo muito estudado, principalmente para aplicações catalíticas, sendo utilizado como suporte ou como catalisador para inúmeras reações como hidratação de eteno e aminação de fenol. Outras aplicações deste material envolvem lentes anti-reflexivas, fase estacionária para cromatografia, vidros especiais e eletrodos (Gao & Wachs, 1999; Maroneze, 2008).

O processo sol-gel apresenta-se bastante adequado para a síntese de óxidos mistos, pois geram materiais com alta pureza e homogeneidade. Estes óxidos apresentam propriedades distintas daquelas apresentadas pela simples mistura mecânica dos óxidos puros. (Maroneze, 2008).

Escolhido o tipo de suporte e o catalisador a ser suportado, parte

importante do processo é o método de deposição do semicondutor sobre o suporte, assim como o mecanismo de fixação neste. O método de deposição mais utilizado é o de *dip-coating* que consiste em mergulhar o substrato na suspensão do catalisador ou de seu precursor sol-gel, sendo o procedimento de fixação mais comum, o aquecimento do sistema a temperaturas superiores ou iguais a 400 °C (Candal *et al.*, 2001a).

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções utilizadas foram preparadas utilizando-se reagentes de grau analítico. As soluções aquosas empregadas no processo de síntese, assim como nos ensaios fotocatalíticos preliminares foram preparadas com água ultrapura com resistividade de 18,2 MΩ·cm, produzida por um deionizador *Ultra-Pure Water System* Milli-Q Plus (MILLIPORE). As demais soluções dos compostos-modelo emergentes (17β-estradiol, levofloxacin, ciprofloxacina, enrofloxacin e trimetoprim) foram preparadas utilizando-se água mineral engarrafada, com o objetivo de simular as condições de uma água superficial natural. As pesagens foram realizadas em uma balança analítica AE200 (METTLER). As pipetas de transferência e os balões volumétricos utilizados foram devidamente calibrados e aferidos (erro < 0,3%).

Para a realização da síntese dos suportes e dos ensaios fotocatalíticos foram preparadas as seguintes soluções:

- **Solução A utilizada na síntese sol-gel:** Preparada pela dissolução de 1,1 mL de isopropóxido de titânio (IV) (ACROS) em 23 mL de 2-propanol (CROMATO PRODUTOS QUÍMICOS).

- **Solução B utilizada na síntese sol-gel:** Preparada pela dissolução de 2,8 mL de ácido perclórico 70 % (REAGEN) em 1 L de água desionizada. Dependendo da síntese empregada também foi adicionado 0,5 ou 1 mL de tetraetilortossilicato (TEOS, ACROS).
- **Solução de etanol/água 50% (v/v):** Preparada pela adição de 50 mL de álcool anidro (CHEMCO) à 50 mL de água desionizada.
- **Soluções de ácido salicílico (AS):** Soluções aquosas de ácido salicílico (SYNTH) a 16 ou 50 g L⁻¹ preparadas com água desionizada em experimentos em pequena escala (300 ou 10 mL) e com água mineral (VIVA AQUA SERVICE, MADRI) em experimentos de grande escala (20 L).
- **Soluções de 17 β -estradiol (E2):** Soluções aquosas de 17 β -estradiol (ALDRICH) a 0,01 ou 1,0 mg L⁻¹ dissolvidas em água mineral (SERRA NEGRA).
- **Soluções de levofloxacina (LEVO):** Soluções aquosas de levofloxacina (FLUKA) a 0,1 mg L⁻¹; 0,5 mg L⁻¹ e 1,0 mg L⁻¹ dissolvidas em água mineral (VIVA AQUA SERVICE, MADRI) com o auxílio de um aparelho de ultrassom (BRANSON 2210).
- **Solução de ciprofloxacina (CIPRO):** Solução aquosa de ciprofloxacina (FLUKA) a 1,0 mg L⁻¹ dissolvida em água mineral (VIVA AQUA SERVICE, MADRI) com o auxílio de um aparelho de ultrassom (BRANSON 2210).
- **Solução de enrofloxacin (ENRO):** Solução aquosa de enrofloxacin (FLUKA) a 1,0 mg L⁻¹ dissolvida em água mineral (VIVA AQUA SERVICE, MADRI) com o auxílio de um aparelho de ultrassom (BRANSON 2210).
- **Solução de trimetoprim:** Solução aquosa de trimetoprim (FLUKA) a 0,5 mg L⁻¹ dissolvida em água mineral (VIVA AQUA SERVICE, MADRI) com o auxílio de um aparelho de ultrassom (BRANSON 2210).
- **TiO₂ P25 (Degussa).**

3.2.2 Síntese do óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

O óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foi sintetizado adaptando-se o procedimento de síntese sol-gel de TiO_2 descrito por Nogueira (1995), que consiste na adição lenta da solução A na solução B, em banho de gelo. Para a geração concomitante da sílica com o TiO_2 , adicionou-se 0,5 ou 1,0 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) à solução B, em banho de gelo, realizando-se as demais etapas, descritas a seguir, de modo idêntico ao da síntese do TiO_2 puro.

A mistura resultante das soluções A e B foi deixada sob agitação de 2 a 7 dias dependendo do experimento, e após este período as suspensões eram transferidas para bandejas de vidro de dimensões 30x20 cm e deixadas em estufa (QUIMIS) com temperaturas de 60 a 75 °C por 24 horas. Parte dos sólidos obtidos foram removidos para um cadinho de porcelana e levados a mufla (FB QUÍMICA) em temperaturas de 350, 800 ou 900 °C, por um período de 3, 4 ou 8 horas, utilizando-se em todos os casos uma rampa de aquecimento de 50 °C min⁻¹.

É importante ressaltar que os sólidos mistos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foram obtidos na forma de pó, diferentemente do processo tradicional onde é comum gerar um filme do material sobre a superfície desejada durante o processo de aquecimento. Desta forma, os sólidos obtidos puderam ser utilizados posteriormente em diferentes superfícies seguindo os procedimentos de deposição descritos na seção 3.2.4.

3.2.3 Caracterização

Os suportes $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sintetizados foram caracterizados utilizando-se as seguintes técnicas:

(a) Difractometria de raios-X (DRX): Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro SHIMADZU XRD-7000 utilizando-se radiação $\text{K}\alpha$ do Cu

($\lambda \approx 0,154 \text{ nm}$) a 30 kV, corrente de 20 mA e velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

(b) Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR):

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos do sólido prensado em disco com KBr (ECIBRA) a 1% (m/m) em um espectrofotômetro FTIR PERKIN-ELMER 1600 entre 4000 e 400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} .

(c) Espectroscopia de reflectância no UV-Vis: Os espectros de reflectância foram obtidos no intervalo de 200 a 800 nm usando-se um espectrofotômetro Macbeth MS 2020.

(d) Análise de volume de poros e área superficial: A área superficial específica foi determinada pelo método Brinier-Emmett-Teller (BET), utilizando-se medidas de adsorção de N_2 a -196°C em um equipamento MICROMERITICS modelo ASAP 2010. As amostras foram desgaseificadas previamente por 12 horas a 150°C até uma pressão de 10^{-4} Pa .

(a) Microscopia eletrônica de varredura – Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS): As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360LV operando a 20 kV, equipado com microsonda System SIX da NORAN INSTRUMENTS para análise de energia dispersiva de raios-X (EDS). A amostra em pó foi fixada em fita condutora dupla-face de carbono e recoberta com uma camada condutora de ouro ou carbono com o auxílio de um metalizador BAL-TEC MD020. Amostras suportadas em lamínulas de vidro foram fraturadas para visualização das superfícies laterais do sistema, empregando-se porta-amostra específico (fratura) e fita de cobre, além da fita de carbono.

(e) Microscopia eletrônica de transmissão (MET): As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas com um microscópio de transmissão convencional CARL ZEISS modelo CEM 902 operando a 80 kV

e equipado com um filtro de energia Castaing-Henry Ottensmeyer na coluna. A amostra foi suspensa em acetona, depositada em uma tela de cobre e posteriormente seca à temperatura de 25 °C.

3.2.4 Preparo da superfície catalítica sobre vidros

Dentre os sólidos sintetizados o $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ de maior área superficial ($315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) foi selecionado para ser testado como suporte do tradicional fotocatalisador TiO_2 P25 (Degussa) em diversos ensaios fotocatalíticos. O $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foi suportado em superfícies planas ou tubulares de vidro, dependendo do ensaio fotocatalítico. Para isso, suspendeu-se o $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ em uma solução etanol/água 50% (v/v) até a concentração de aproximadamente 7 mg mL^{-1} e depositou-se a suspensão sobre a superfície de vidro, seguida de um processo de secagem em estufa a 100 °C por 10 min, sendo o procedimento repetido por mais 3 vezes.

Para a fixação do fotocatalisador P25 sobre o $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ previamente suportado preparou-se uma suspensão 10 mg mL^{-1} de P25 em etanol/água 50% (v/v), a qual foi depositada sobre o suporte para posterior secagem a 100 °C por 10 min, repetindo-se o processo por mais 2 vezes. Nos experimentos em maior escala, usando-se tubos de vidro maiores que o espaço útil da estufa, utilizou-se um secador (UFESA 1600 W) para remoção do solvente. Antes de serem utilizadas, as superfícies foram lavadas com água destilada sob agitação vigorosa, a fim de se remover as partículas fracamente ligadas. A Figura 3.3 esquematiza o processo de deposição dos sólidos em questão:

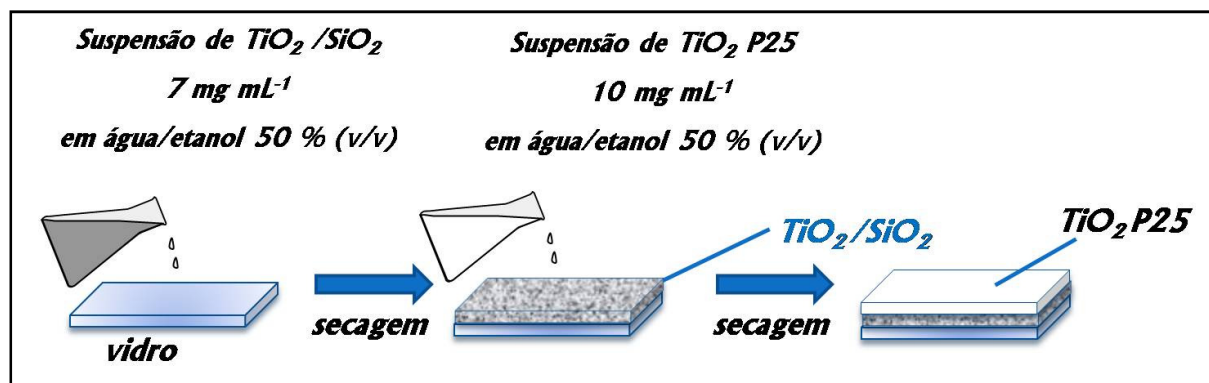


Figura 3.3 – Esquema do procedimento utilizado na deposição do suporte de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sobre vidro e do fotocatalisador $\text{TiO}_2 \text{ P25}$ sobre o suporte.

3.2.5 Ensaios fotocatalíticos

Antes de ser utilizado, o $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sintetizado foi lavado pelo preparo de uma suspensão com água desionizada, e deixado sob agitação durante 24 h para posterior secagem em estufa a 60°C . Após este processo o sólido foi novamente triturado.

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em triplicata, utilizando-se radiação ultravioleta de baixa energia (UV-A, $\lambda \sim 365 \text{ nm}$) ou radiação solar em dias não nublados durante o verão. Experimentos utilizando-se radiação solar com reatores do tipo coletores parabólicos compostos (CPC) foram repetidos, porém não puderam ser considerados como replicatas em função das diferentes condições de irradiação de cada experimento e da disponibilidade de um único reator para os ensaios.

Nos experimentos em pequena escala a intensidade da radiação incidente no sólido foi medida no comprimento de onda de 365 nm utilizando-se um radiômetro (COLE-PARMER 9811), enquanto que nos experimentos utilizando-se os reatores CPC, o fluxo radiante integral na região do UV foi medido pela Agência Estatal de Meteorologia da Espanha (AEMET), cujo radiômetro localizava-se no edifício vizinho ao local onde estava instalado o reator CPC, na Universidad Complutense de Madrid (UCM).

Em todos os ensaios foram realizados experimentos-controle de fotólise, no escuro, com e sem o uso do suporte desenvolvido.

3.2.5.1 Ensaios fotocatalíticos usando reator anular e radiação UV-A

Para a realização de experimentos preliminares confeccionou-se um reator anular de vidro de 28 cm de comprimento e diâmetro interno de 2,2 cm, o qual trabalhava de forma selada pelo emprego de um sistema de roscas, tampas e septos na interface lâmpada/reator. Em sua área central adaptou-se um sistema com septo para amostragem sem a necessidade de abertura do mesmo. O suporte $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e o fotocatalisador TiO_2 P25 ($\text{P25}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) foram depositados nas paredes internas do reator conforme procedimento descrito na seção 3.2.4. O aspecto visual externo e interno dos reatores antes e após os procedimentos de deposição é mostrado na Figura 3.4.

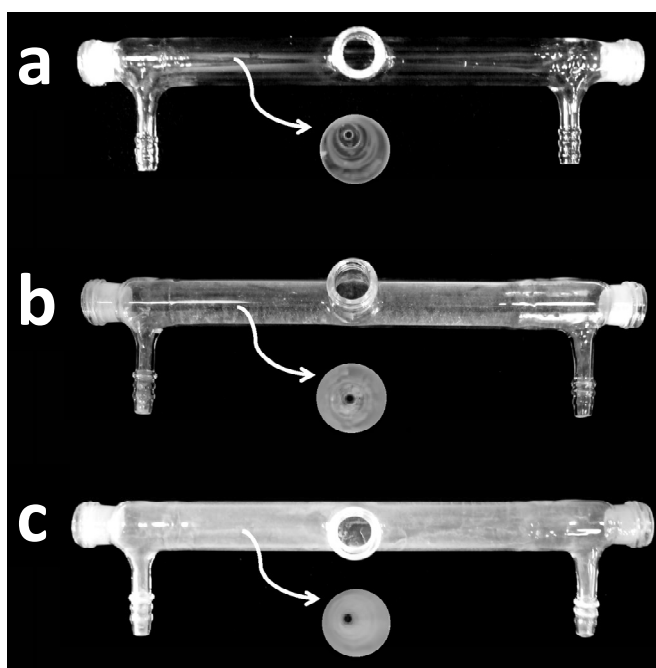


Figura 3.4 – Aspecto visual dos tubos de vidro usados no reator no anular: (a) sem tratamento, (b) após a deposição do $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, (c) após o suporte do P25 sobre o $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ previamente depositado no vidro ($\text{P25}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$).

Uma lâmpada fluorescente de luz negra de 8 W (ECOLUMÉ) foi encaixada no ânulo central dos reatores proporcionando um volume útil de 50 mL e 155 cm^2 de área de catalisador exposta (Figura 3.5). A lâmpada emitia radiação UV-A com máximo de intensidade de $2,39 \text{ mW cm}^{-2}$ em 365 nm.

Conectou-se o reator a um reservatório de 310 mL contendo uma solução de AS 16 mg L^{-1} ou uma solução de E2 $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, bombeada em recirculação por uma bomba submersa (VIGO Ar A300), conforme ilustrado na Figura 3.6. A lâmpada era acionada após um período de 15 min, necessário para estabilização da vazão de recirculação em 30 L h^{-1} . O tempo de irradiação foi de 6 h para o experimento com AS e 7 h para o experimento com o E2. A Figura 3.7 apresenta as estruturas químicas dos compostos-modelo.

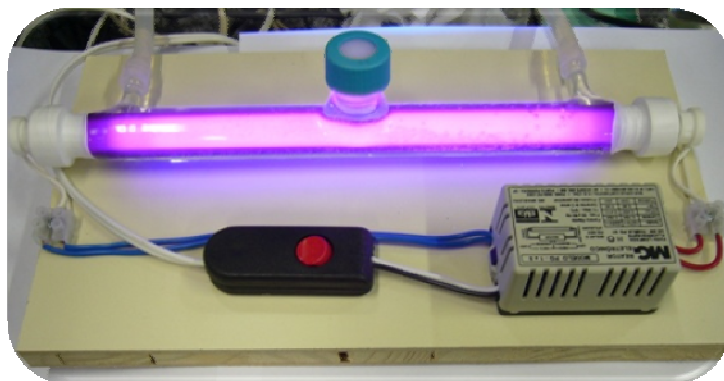


Figura 3.5 – Reator anular confeccionado para a realização de ensaios preliminares com o suporte $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sintetizado. A figura ilustra um experimento de fotólise (sem nenhum sólido suportado nas paredes internas) utilizando-se radiação UV-A.

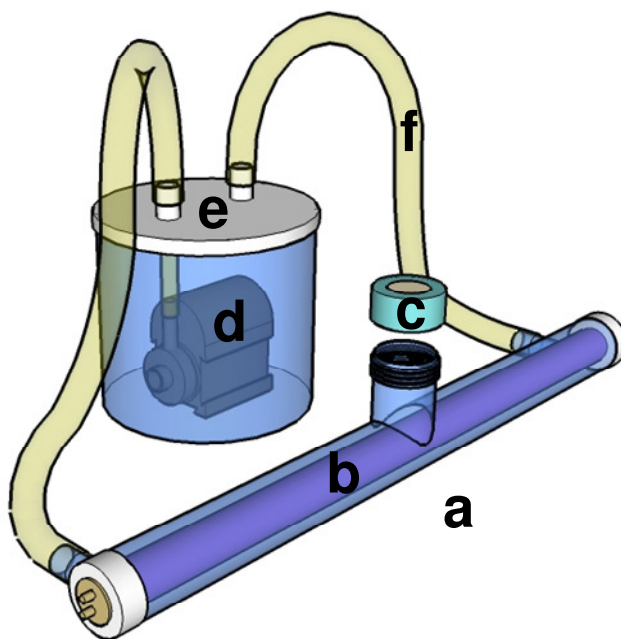


Figura 3.6 – Esquema experimental utilizado nos experimentos fotocatalíticos preliminares para degradação de AS e E2: (a) reator anular, (b) lâmpada de luz negra de 8 W (UV-A, 365 nm), (c) tampa com septo, (d) bomba submersa, (e) tanque de reciclo, (f) mangueiras de silicone.

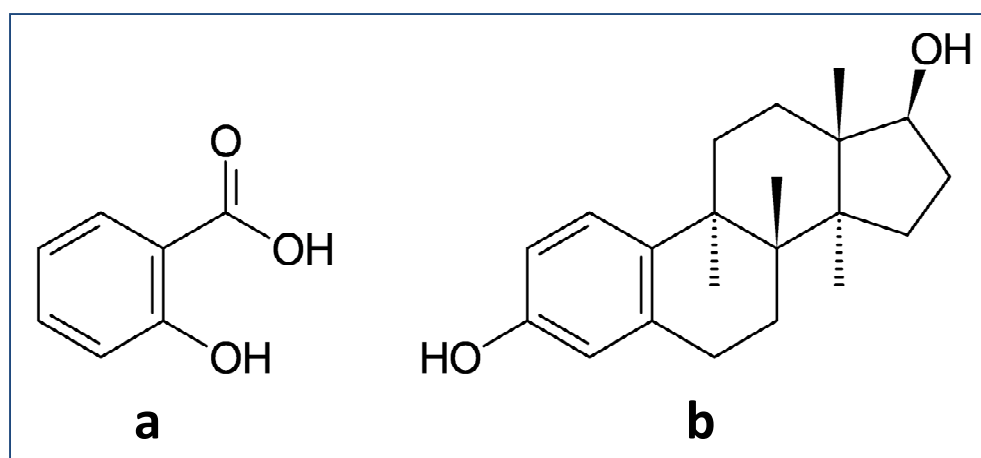


Figura 3.7 – Estruturas químicas dos compostos-modelo utilizados nos ensaios fotocatalíticos preliminares: (a) Ácido salicílico (AS) e (b) 17 β -estradiol (E2).

3.2.5.1.1 Avaliação da eficiência do processo

Em tempos pré-determinados, coletaram-se alíquotas com o auxílio de uma seringa de vidro e uma agulha metálica através do septo de silicone localizado no centro do reator. Verificou-se que a diminuição de volume não alterou a concentração das soluções significativamente, não sendo realizada adição de água ao reator ou alteração do volume das alíquotas.

Nos experimentos utilizando-se AS como composto-modelo, alíquotas de 10 mL eram analisadas em um analisador de carbono total (COT) TOC V-CPN (SHIMADZU), assim como espectros de absorção eram registrados em um espectrofotômetro UV/VIS (JENWAY 6405).

Nos experimentos com E2, alíquotas de 1 mL foram filtradas em filtros de politetrafluoretileno (PTFE) com porosidade de 0,2 μm e injetadas diretamente em um equipamento LC-MS-MS, que consistia em um cromatógrafo a líquido (Agilent 1200 Series Rapid Resolution) acoplado a um espectrômetro de massas (Agilent 6410 TripleQuad). Utilizou-se uma coluna Zorbax SB-C18 (2,1 x 30 mm, com tamanho de partícula de 3,5 μm – Agilent Technologies) e eluição isocrática utilizando-se fase móvel constituída por água/metanol (10:90) a uma vazão de 0,3 L min^{-1} .

O processo de ionização foi realizado por uma interface *electrospray* operando no modo íon negativo. A quantificação foi obtida usando parâmetros de monitoramento de múltiplas reações (MRM) otimizados segundo Sodré *et al.* (2010), utilizando-se a transição (m/z) 271,0 $\rightarrow$ 183,1 como sinal de quantificação e a transição (m/z) 271,0 $\rightarrow$ 238,9 como sinal de confirmação. Um cromatograma típico obtido para as alíquotas contendo E2 é apresentado na Figura 3.8.

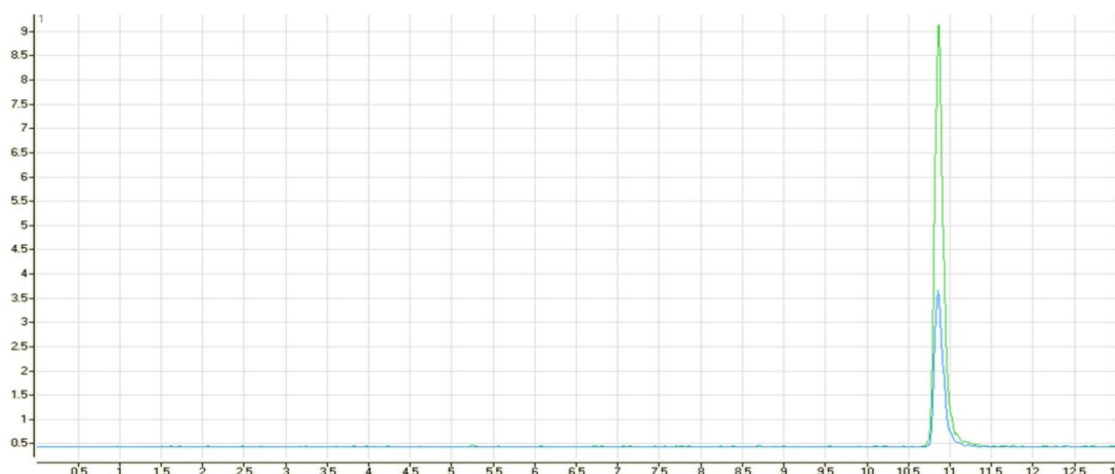


Figura 3.8 – Cromatograma típico obtido para o 17 β -estradiol extraído em modo MRM. O pico em verde representa o sinal referente à transição (m/z) 271,0 $\rightarrow$ 238,9 (usado para quantificação) e o pico em azul representa o sinal referente à transição (m/z) 271,0 $\rightarrow$ 238,9 (usado para confirmação).

3.2.5.2 Ensaios fotocatalíticos em placas de Petri

Nestes ensaios foram utilizadas pequenas placas de Petri de 5,1 cm de diâmetro e 20,4 cm² de área útil, nas quais o suporte e o P25 foram depositados. Nestas eram adicionadas 10 mL da solução, as quais foram irradiadas durante 2 h por uma lâmpada de luz negra (ECOLUME) de 30 W ou por exposição de 3 h à radiação solar em dias de verão não nublados durante o período de maior intensidade UV, das 11:00 h as 13:00 h, com uma intensidade média (em 365 nm) de 3,15 mW cm⁻². Nos experimentos utilizando radiação artificial, a lâmpada foi ligada 30 min antes de se iniciarem os ensaios, com o objetivo de aguardar a estabilização da intensidade de emissão da lâmpada (365 nm) em 5,2 mW cm⁻².

As soluções-teste empregadas foram AS 50 mg L⁻¹ e 17 β -estradiol 0,01 mg L⁻¹, avaliando-se a degradação por COT e LC-MS-MS, respectivamente, seguindo-se os mesmos procedimentos descritos na seção 3.2.5.1.1.

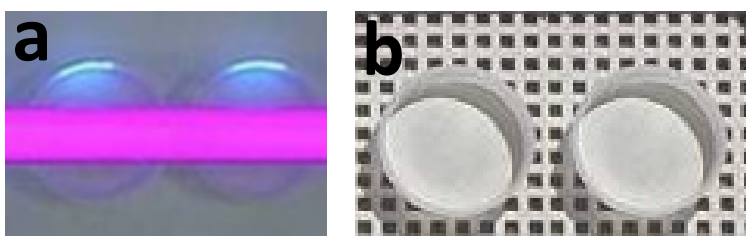


Figura 3.9 – Placas de Petri irradiadas por (a) radiação UV-A artificial ($\lambda \cong 365$ nm) proporcionada por uma lâmpada de luz negra de 30 W e (b) radiação solar.

3.2.5.3 Ensaios fotocatalíticos usando um reator solar tipo coletor parabólico composto (CPC)

Os experimentos utilizando o reator solar CPC (AoSol, Portugal) foram realizados no terraço do edifício do Departamento de Química da Universidad Complutense de Madrid (UCM) na Espanha (40° N) durante o verão europeu de 2009 em 2 etapas: no mês de julho, que é o período de intensidade UV extrema e no mês de setembro, que apresenta intensidade UV variando de alta a moderada, de acordo com a Figura 3.10, que apresenta o Índice Máximo Diário de Radiação UV no ano de 2009 para o local onde os experimentos foram realizados (AEMET, 2009).

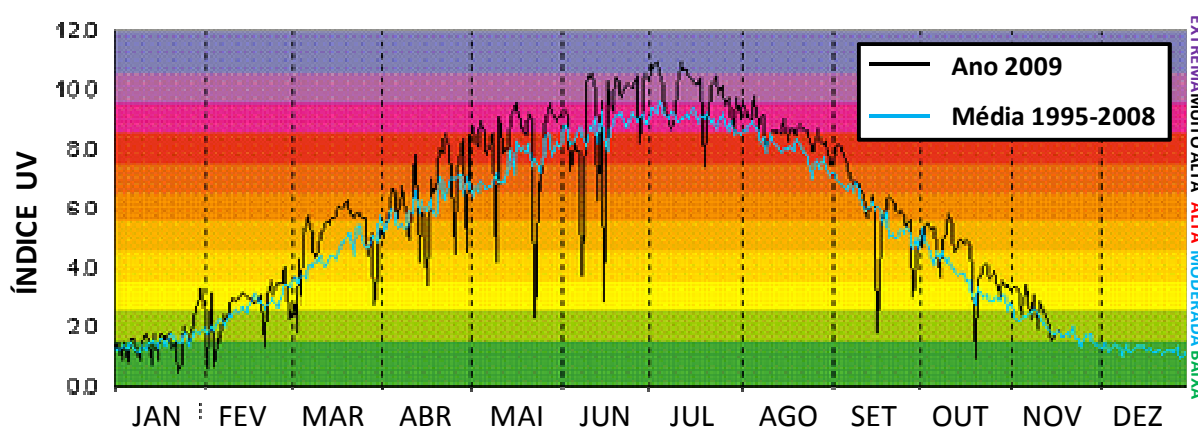


Figura 3.10 – Índice máximo diário de radiação UV para a cidade de Madri no ano de 2009 e média do índice entre os anos de 1995 e 2008.

3.2.5.3.1 O reator CPC

A Figura 3.11 apresenta o reator CPC utilizado, o qual era constituído por cinco tubos de vidro cilíndricos (DURAN) paralelos (1,5 m de comprimento x 5 cm de diâmetro interno) localizados nos focos de superfícies refletoras de alumínio anodizado no formato de W (involuta) com área coletora total de 1 m^2 , que direcionavam a radiação solar direta ou difusa para o mesmo, conforme esquema mostrado na Figura 3.12.

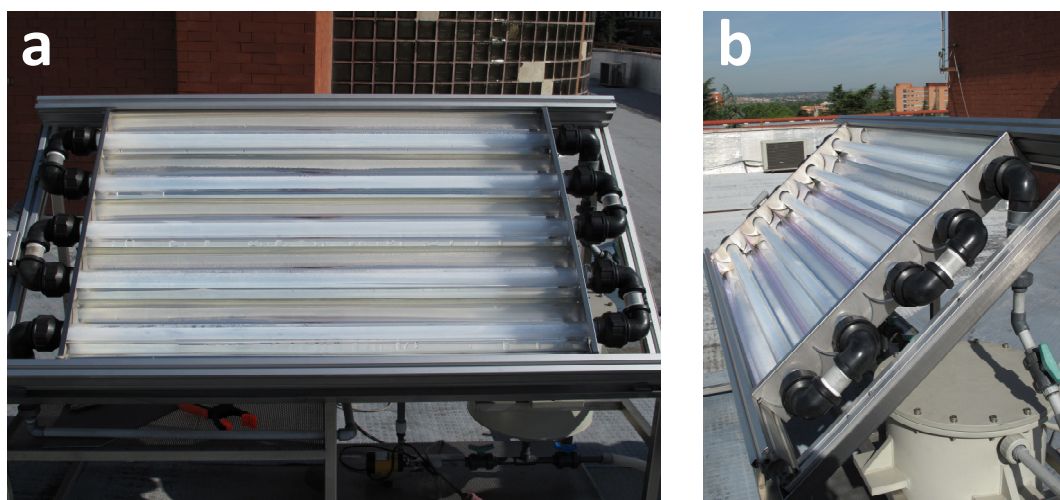


Figura 3.11 – Vistas do reator CPC utilizado: (a) frontal e (b) lateral.

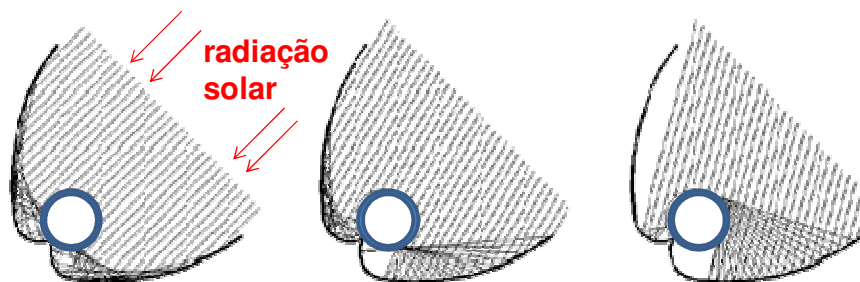


Figura 3.12 – Esquema do perfil das superfícies parabólicas espelhadas em forma de W e das diversas formas de captação da radiação incidente.

Fonte: Adaptado de Duarte, E. T. F.; Xavier, T. P.; Souza, D. R.; Miranda, J.A.; Machado, A. E. H.; Jung, C.; Oliveira, L.; Sattler, C. Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico tipo CPC ("Compound Parabolic Concentrator"). *Monatshefte für Chemie*, **2006**, *137*, 647-655.

Os tubos de vidro por onde as soluções-modelo passavam eram transparentes à radiação UV solar com comprimento de onda superior a 350 nm (Figura 3.13a), conforme ilustrado no espectro de transmissão da Figura 3.13b. Cada tubo continha em seu ânulo central um tubo cilíndrico vítreo de 1,5 m x 3,2 cm (Figura 3.14), nos quais os sólidos estudados foram depositados seguindo-se os mesmos procedimentos citados anteriormente, empregando-se 1 L de suspensão e realizando-se um *dip-coating* manual seguido de um processo de secagem realizado com o auxílio de um secador, proporcionando aproximadamente 0,71 m² e 7,5 L de área irradiada e volume útil, respectivamente (Figura 3.15).

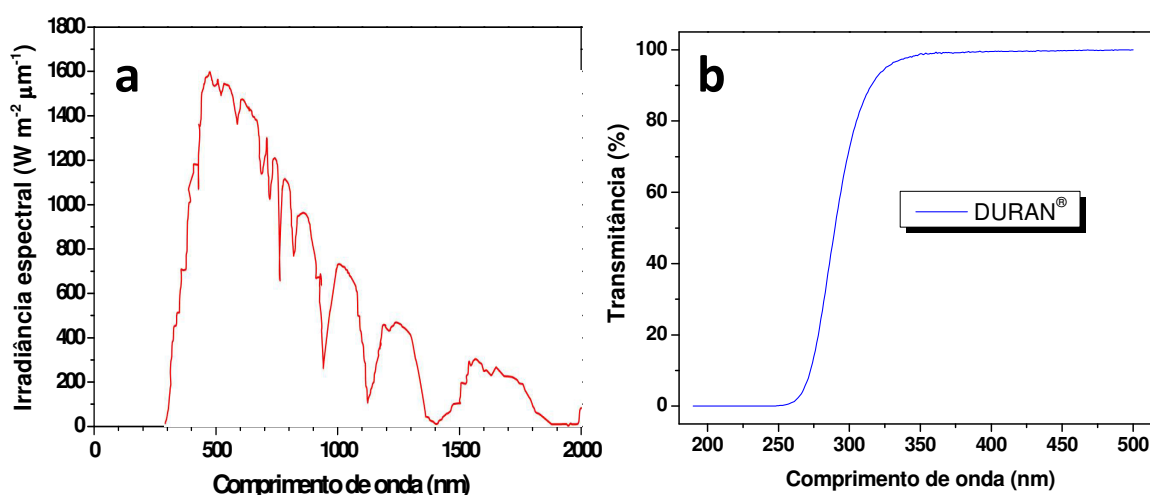


Figura 3.13 – (a) espectro de irradiância solar de referência e (b) espectro de transmissão do vidro externo empregado no reator CPC.

Os tubos paralelos eram unidos por conexões de policloreto de vinila (PVC) e posicionados inclinados em 40° alinhados na direção leste-oeste para aproveitar o máximo período de radiação solar. Uma bomba centrífuga de 12 W NH-10PX-H (PAN WORLD) promovia o bombeamento das soluções-modelo provenientes de um reservatório de polipropileno com capacidade de 35 L (ROCA I ROCA), conforme configuração ilustrada na Figura 3.16A. A amostragem era realizada através de um septo de borracha (Figura 3.16B) utilizando-se uma seringa de vidro e agulha. Sondas (477 TESTO) foram

conectadas internamente na entrada e saída de solução do reator para acompanhamento da temperatura da solução durante o processo fotocatalítico.

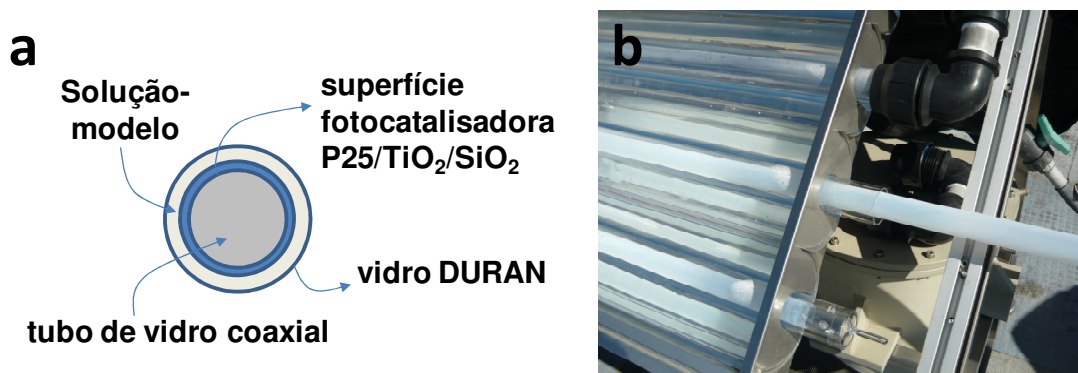


Figura 3.14 – (a) Esquema da configuração dos tubos de vidro coaxiais localizados nos focos das superfícies parabólicas, (b) detalhe do tubo de vidro localizado no ânulo central de cada tubo com a superfície $\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$ depositada.

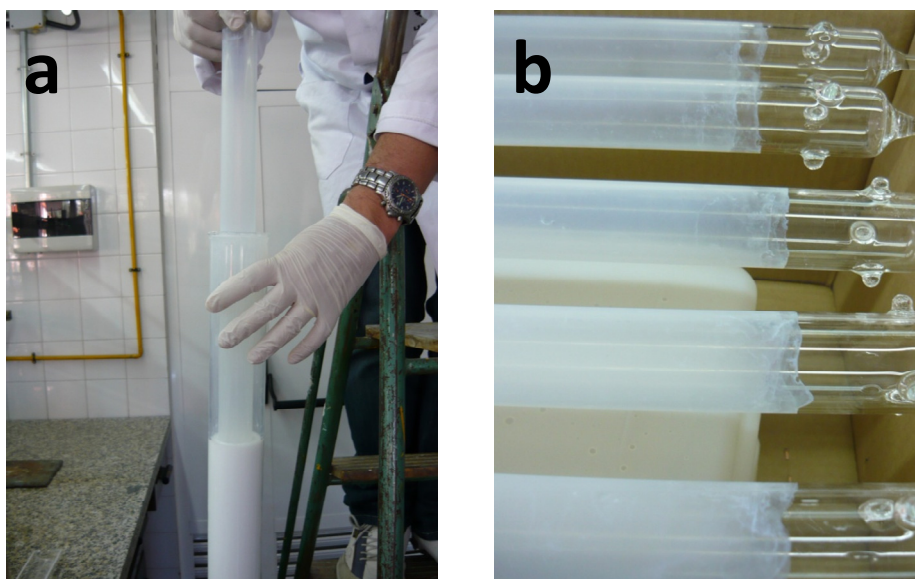


Figura 3.15 – (a) *dip-coating* manual dos tubos internos; (b) superfície dos tubos após os processos de deposição ($\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$).

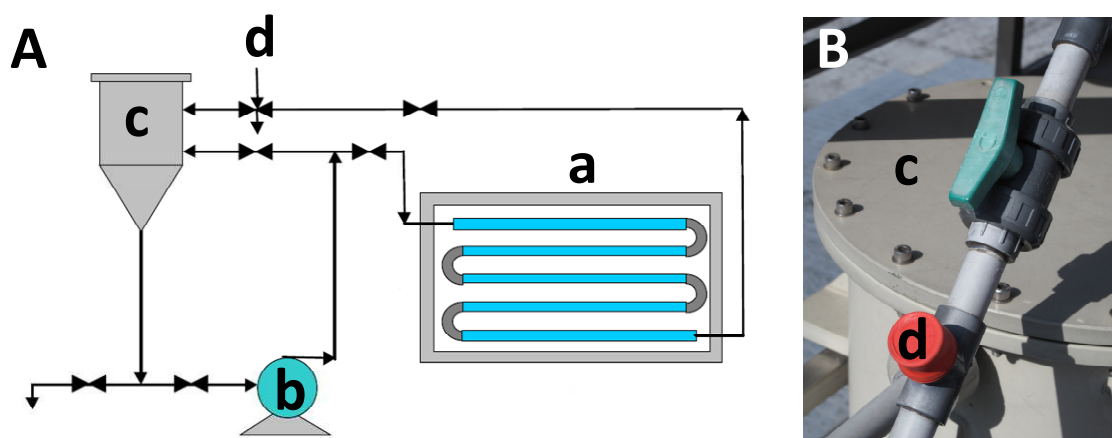


Figura 3.16 – (A) Componentes principais do reator solar (a) CPC, (b) bomba centrífuga, (c) reservatório, (d) septo para amostragem, (B) Detalhe do reservatório e do septo usado para amostragem.

Fonte: Adaptado de Manjón, F.; Villen, L.; García-Fresnadillo, D.; Orellana, G. On the factors influencing the performance of solar reactors for water disinfection with photosensitized singlet oxygen. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42, 301-307.

3.2.5.3.2 Experimentos usando o reator CPC

3 tipos de experimentos foram realizados utilizando-se o reator CPC: (a) ensaio preliminar de degradação de 20 L de AS 16 mg L^{-1} operando o reator em recirculação (2 L min^{-1}); (b) degradação de 20 L dos antibióticos (fluoroquinolonas) levofloxacin, ciprofloxacina e enrofloxacin a $0,1$ e 1 mg L^{-1} em recirculação (2 L min^{-1}) e (c) degradação de 30 L dos antibióticos levofloxacin e trimetoprim a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ operando o reator em modo contínuo (passagem única) com vazão de $0,2 \text{ L min}^{-1}$.

Os reatores permaneciam tampados com uma lona preta, com a bomba operando por 30 min para permitir a estabilização do sistema. Experimentos-controle foram realizados sem a superfície fotocatalítica com radiação solar (fotólise) e com a superfície fotocatalítica no escuro (adsorção), cobrindo-se o reator com a lona preta.

3.2.5.3.3 Avaliação da eficiência do processo

Em tempos pré-determinados, alíquotas eram retiradas, filtradas ($0,2\ \mu\text{m}$) e analisadas em cromatógrafo a líquido de alta eficiência (HPLC, Agilent 1100) acoplado a detectores de arranjo de diodos (DAD) e fluorescência (FLD), utilizando-se uma eluição isocrática a $0,5\ \text{mL min}^{-1}$ com fase móvel acetonitrila:água 26:74 acidificada em 0,5% (v/v) com ácido trifluoroacético e um gradiente de vazão de 0,5 a $1,0\ \text{mL min}^{-1}$. Empregou-se uma coluna C18 de 25 cm, sendo as fluoroquinolonas detectadas usando o FLD configurado com $\lambda_{\text{excitação}} = 280\ \text{nm}$ e $\lambda_{\text{emissão}} = 440\ \text{nm}$ (ENRO e CIPRO) ou 515 nm (LEVO). O trimetoprim foi detectado usando DAD monitorando-se o comprimento de onda de 230 nm. A Figura 3.17 apresenta as estruturas dos antibióticos usados como compostos-modelo enquanto que a Figura 3.18 mostra um cromatograma típico obtido para a separação das fluoroquinolonas.

No experimento com AS, os espectros de absorção das alíquotas foram obtidos em espectrofotômetro UV/Vis (VARIAN CARY 3Bio).

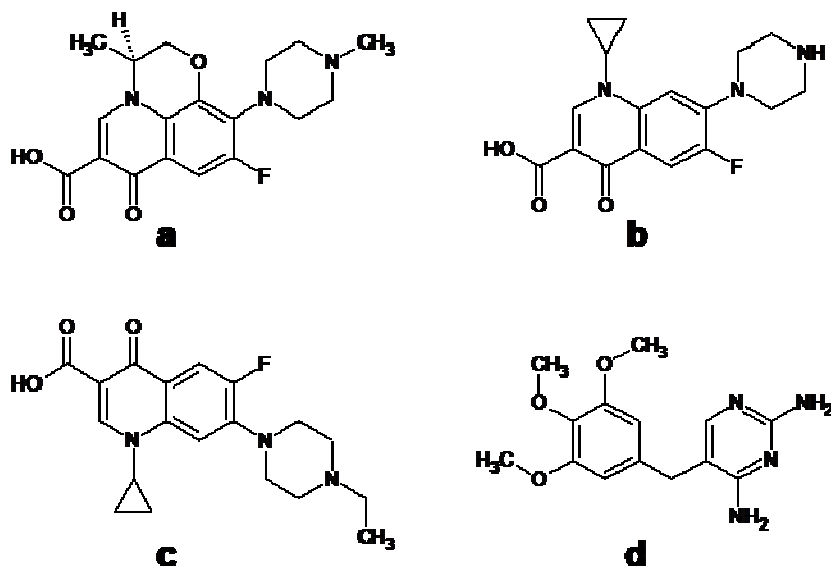


Figura 3.17 – Estruturas químicas dos antibióticos utilizados como compostos-modelo nos ensaios com reator solar CPC: (a) levofloxacin, (b) ciprofloxacin, (c) enrofloxacin e (d) trimetoprim.

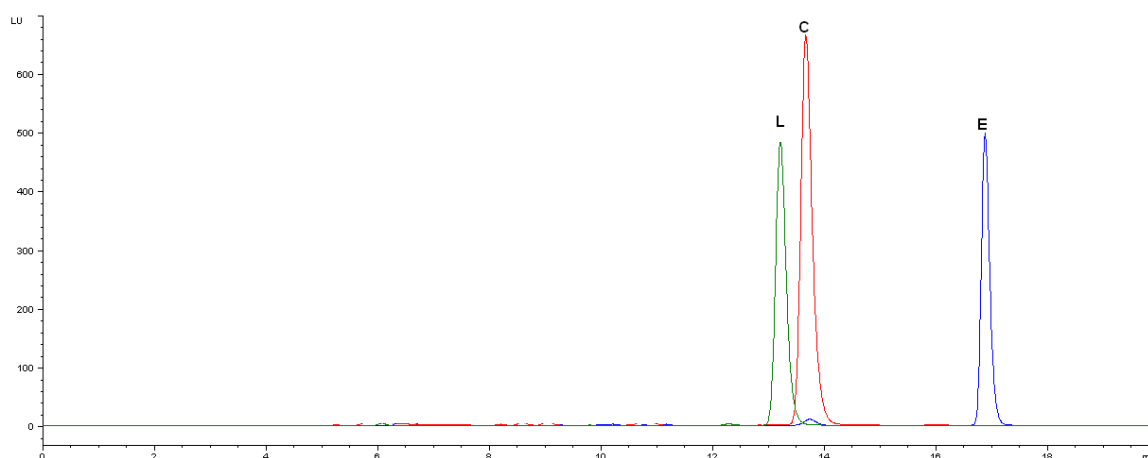


Figura 3.18 – Cromatograma típico obtido para a separação das fluoroquinolonas levofloxacina (L), ciprofloxacina (C) e enrofloxacina (E).

3.2.6 Tratamento dos resíduos

Todos os resíduos gerados durante os experimentos foram armazenados em frascos apropriados, conforme normas da Comissão de Segurança do Instituto de Química da Unicamp, responsável pela destinação final do material. Soluções dos compostos orgânicos não degradados foram tratados nas dependências do Laboratório de Química Ambiental (LQA) utilizando reatores fotoquímicos juntamente com o processo Fenton.

Nos ensaios com reator CPC, as soluções dos antibióticos não degradados foram tratadas pela adição de peróxido de hidrogênio no próprio reator CPC, continuando-se o processo de irradiação.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de se obter um suporte específico para o TiO_2 P25 e que também fosse ideal para aplicação em vidro, buscou-se sintetizar vários sólidos empregando-se diferentes temperaturas de calcinação de modo que

fosse alcançada uma composição intermediária quanto às fases alotrópicas do TiO_2 , uma vez que a anatase sozinha, que seria específica para o P25 (70% anatase) não é a forma alotrópica termodinamicamente estável do TiO_2 (Lusvardi *et al.* 1995; Zoppi & Mortean, 2000), sendo necessário desta forma uma presença considerável da fase rutilo para aumentar a estabilidade do suporte.

3.3.1 Caracterização

Para guiar o processo de síntese do suporte ideal, realizou-se uma análise minuciosa utilizando-se DRX e FTIR dos sólidos obtidos das sínteses preliminares, buscando investigar as condições para se produzir um sólido misto com relação às fases rutilo e anatase, com o menor tamanho de partícula possível visando obter também a maior área superficial possível. Além disso, a distribuição uniforme entre a titânia e a sílica também era desejável, buscando um sólido em que não houvesse segregação das fases. Sendo assim, sintetizou-se também TiO_2 puro pelo método sol-gel para melhor visualização das alterações causadas pela adição da sílica.

Na síntese sol-gel dos sólidos de TiO_2 e de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ optou-se por variar a temperatura de calcinação por este ser um parâmetro importante em sua síntese, já que em temperaturas maiores que 400 °C a forma cristalina altamente fotoativa do TiO_2 (anatase) tende a se converter em rutilo, que é menos fotoativo, mudando assim a estrutura cristalina e as propriedades ópticas simultaneamente (Lusvardi *et al.* 1995; Zoppi & Mortean, 2000).

3.3.1.1 Estudo vibracional

Os espectros obtidos por FTIR para as diferentes condições de síntese do TiO_2 e do $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ são mostrados nas Figura 3.19 e 3.20, respectivamente. Analisando-se os espectros, pode-se observar que somente os

sólidos não calcinados apresentam o pico em 627 cm^{-1} , o qual pode estar associado ao estiramento do grupo TiO_2 (Zheng *et al.*, 2000; Zhao *et al.*, 2005). O espectro do $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ não calcinado também foi o único que apresentou ombro em 940 cm^{-1} , geralmente atribuído a grupos silanóis livres na superfície de aerogéis (Vinogradova *et al.*, 2006).

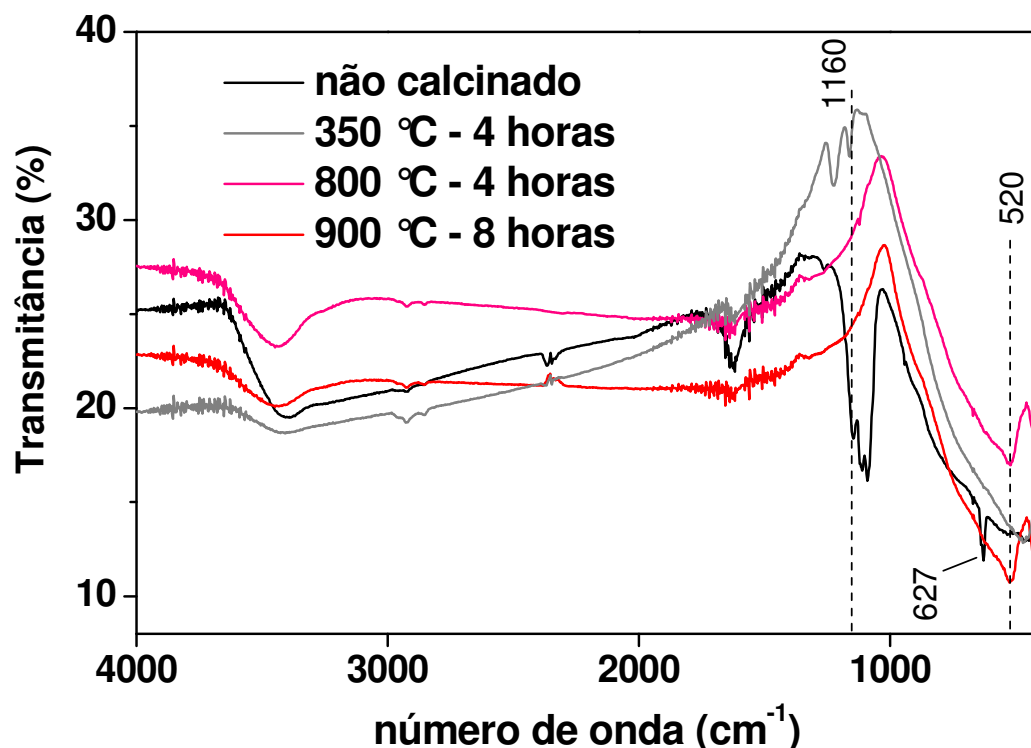


Figura 3.19 – Espectros FTIR dos TiO_2 sintetizados sob diferentes condições de temperatura.

Todos os espectros do TiO_2 puro apresentaram uma banda em 520 cm^{-1} larga e intensa, característica de estruturas de TiO_2 , normalmente associada a um pico em 730 cm^{-1} (Kim *et al.*, 1993; Facchin, 2000; Coutier *et al.*, 2000).

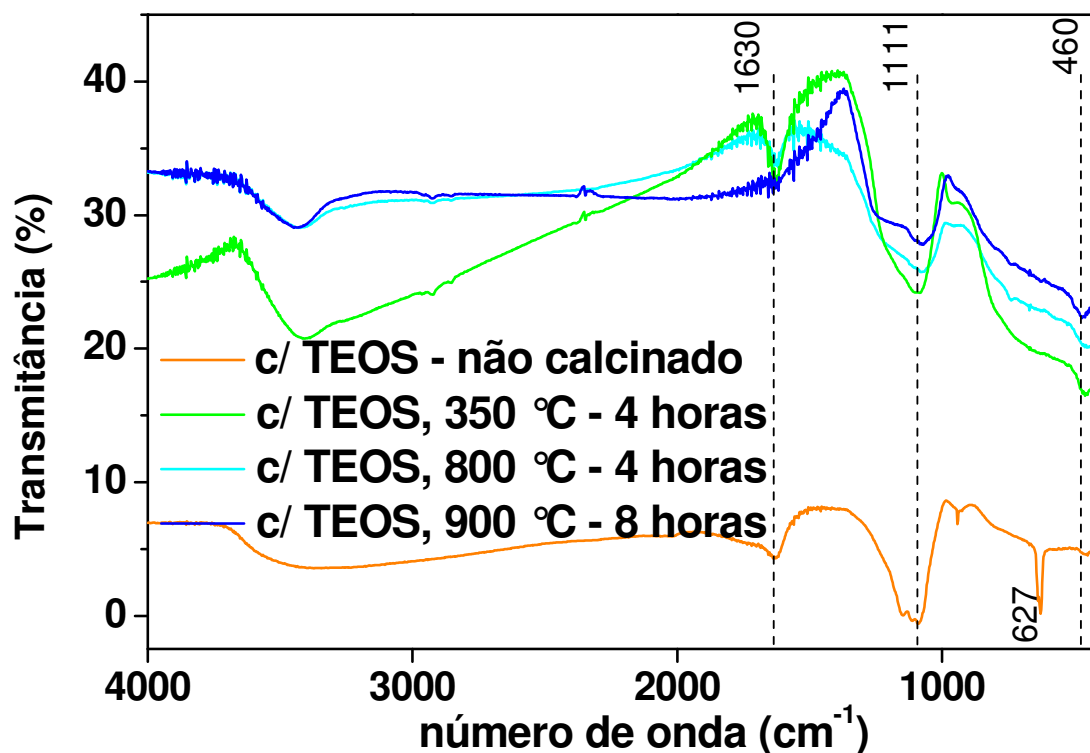


Figura 3.20 – Espectros FTIR dos óxidos mistos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sintetizados sob diferentes condições de temperatura.

Nos sólidos não calcinados e no TiO_2 calcinado a 350 °C foi observado uma banda em 1160 cm^{-1} , geralmente associada a grupos alcóxi não hidrolisados, mostrando que a calcinação acima de 800 °C garante a total remoção do precursor isopropóxido (Coutier, 2000). Estes dados também revelaram que possivelmente a interação formada no sólido $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ favoreça a eliminação de tais compostos com apenas 350 °C já que este não apresenta o respectivo pico. Nos espectros de todos os sólidos contendo SiO_2 aparecem bandas de 1200 a 1000 cm^{-1} , típicas de Si-O-Si (Verma *et al.*, 2000).

3.3.1.2 Cristalinidade e área superficial

A Figura 3.21 apresenta os difratogramas de raios-X para os sólidos sintetizados. Para a identificação da forma cristalográfica em que se encontrava o TiO_2 considerou-se a difração de maior intensidade em $2\theta = 25^\circ$ como sendo relativo à forma anatase e $2\theta = 27^\circ$ como sendo relativo ao rutilo, conforme indicado pela literatura (Lusvardi *et al.* 1995; Zoppi & Morteau, 2000). O difratograma mostra também que a sílica mantém-se amorfa no sólido sintetizado, somente sendo possível observar as difrações referentes ao TiO_2 .

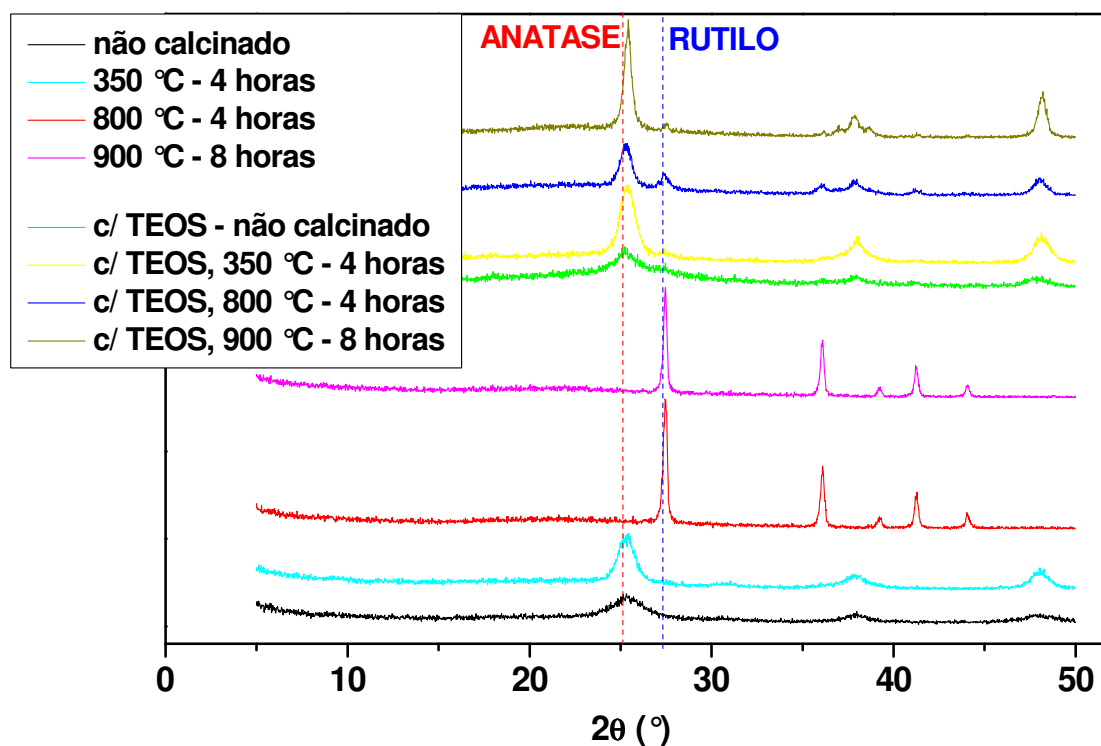


Figura 3.21 – Difratograma de raios-X dos sólidos sintetizados.

Através dos difratogramas foi possível calcular a porcentagem de anatase (f) em cada sólido usando a intensidade das difrações características de anatase (I_A) e rutilo (I_R), conforme a equação 3.1 (Spurr & Myers, 1957; Keshmiri *et al.*, 2004):

$$f = \left(1 + 1,26 \frac{I_R}{I_A} \right)^{-1} \quad (3.1)$$

O tamanho médio das partículas (cristalitos) em nm (L) foi estimado usando a equação de Debye-Scherrer (Equação 3.2) (Keshmiri *et al.*, 2004; Trung & Ha, 2004):

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (3.2)$$

em que L é o tamanho do cristalito, k é uma constante de valor 0,9, λ é o comprimento de onda dos raios-X (1,5406 Å para a radiação $K\alpha$ do Cu), B é a largura do pico mais intenso na metade de sua altura e θ é o ângulo de Bragg deste pico em graus. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3.1.

Observando-se os difratogramas e a tabela pode-se verificar que os únicos sólidos que foram convertidos totalmente à forma rutilo foram os TiO_2 puros e calcinados a temperaturas acima de 800 °C, sendo também os que apresentaram a melhor cristalinidade. Uma propriedade interessante, a qual também já foi reportada na literatura, foi que a geração *in situ* de SiO_2 usando o reagente TEOS estabilizou a forma anatase, causando efeito inverso ao esperado com o aumento da temperatura do TiO_2 não dopado, o que pode ser uma vantagem para futuras aplicações onde seja necessária atividade fotocatalítica em altas temperaturas (Jung & Park, 1999; Kominami *et al.*, 2001; Hirano *et al.*, 2004).

De um modo geral, quando se aumentou a temperatura de calcinação, aumentou-se o tamanho do cristalito. Verificou-se também que a presença da sílica diminuiu o tamanho do cristalito do TiO_2 somente para o sólido não calcinado e para o calcinado a 800 °C mais efetivamente. Observando este fato, fez-se uma nova síntese empregando-se o dobro do reagente TEOS, 2 dias de agitação da suspensão e processo de calcinação a

800 °C por 8 horas. Após a calcinação, estas partículas foram trituradas e analisadas por DRX, determinando-se também a área superficial destes sólidos (Tabela 3.2). Com a finalidade de comparação, submeteu-se o TiO_2 comercial P25 as mesmas análises do óxido misto otimizado, sendo os resultados apresentados na Tabela 3.2 e na Figura 3.22.

Tabela 3.1 - Estimativa da porcentagem de anatase e tamanho do cristalito dos sólidos.

Sólido	% anatase	L (nm)
TiO_2 não calcinado	100	13
TiO_2 calcinado a 350 °C	100	24
TiO_2 calcinado a 800 °C	0	72
TiO_2 calcinado a 900 °C	0	44
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ não calcinado	51	9
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ calcinado a 350 °C	32	26
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ calcinado a 800 °C	51	40
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ calcinado a 900 °C	68	45

Tabela 3.2 - Estimativa da porcentagem de anatase, do tamanho do cristalito e da área superficial do óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ escolhido como suporte.

Sólido	% anatase	L (nm)	Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
TiO_2 P-25 (Degussa)	77	31	51,7
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ otimizado	49	27	314,5

Como esperado o aumento na quantidade de TEOS diminui o tamanho da partícula do TiO_2 , mantendo a porcentagem da fase anatase em torno de 50%, gerando sólidos de propriedades interessantes, como tamanho de partícula semelhante ao do TiO_2 comercial, fases anatase e rutilo em proporções similares, e área superficial aproximadamente 6 vezes superior à do TiO_2 comercial, podendo ser considerado como um óxido misto de alta área superficial (Rusu & Yates, 2001; Colón *et al.*, 2002).

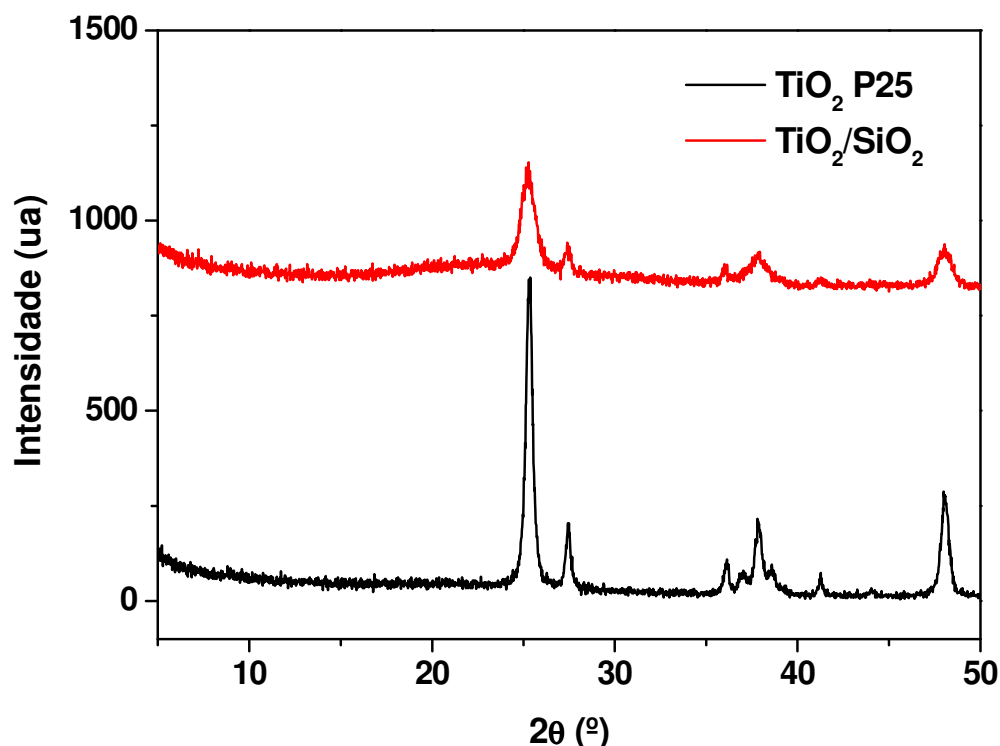


Figura 3.22 – Difratograma de raios-X do óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ otimizado e do fotocatalisador TiO_2 P25.

Desta forma, elegeu-se este novo $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ otimizado, de alta área superficial ($\sim 315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), para ser testado como suporte do tradicional fotocatalisador TiO_2 P25 nos ensaios fotocatalíticos e para ser melhor caracterizado.

3.3.1.3 Microestrutura, composição elementar e *band gap* do $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ de alta área superficial

Apesar da finalidade do $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sintetizado ser a aplicação como suporte, analisou-se o espectro de reflectância do sólido (Figura 3.23a), verificando-se que ao se comparar com o espectro do P25, o *band gap* do TiO_2 não foi alterado substancialmente após a adição do SiO_2 , evidenciando que este sólido também pode ser ativado por radiação UV-A proporcionada pelas

lâmpadas de luz negra utilizadas neste trabalho (Figura 3.23b), e assim possuir um efeito fotocatalítico sinérgico dependendo da cobertura de P25 ou de sua exposição ao efluente e à radiação. A Figura 3.24 apresenta o espectro de EDS do sólido obtido, evidenciando que a relação em porcentagem atômica Ti:Si foi de 27:22.

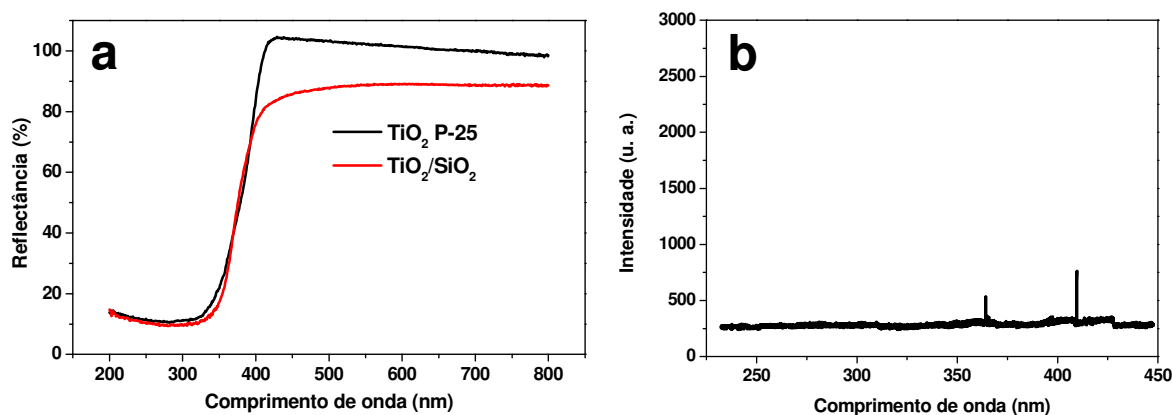


Figura 3.23 – Espectros de (a) reflectância difusa na região UV/Vis do óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e do TiO_2 P25 e de (b) emissão das lâmpadas fluorescentes de luz negra.

As micrografias obtidas por MEV (Figura 3.25) revelaram que a síntese empregada gerou grandes partículas de 5 a 30 μm , resultantes de nanopartículas (~ 50 a 100 nm) aglomeradas, conforme mostrado pelas micrografias de maior ampliação e por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 3.26). Essa microestrutura proporcionou uma superfície de aspecto muito poroso como evidenciando nas Figuras 3.25e e 3.25f.

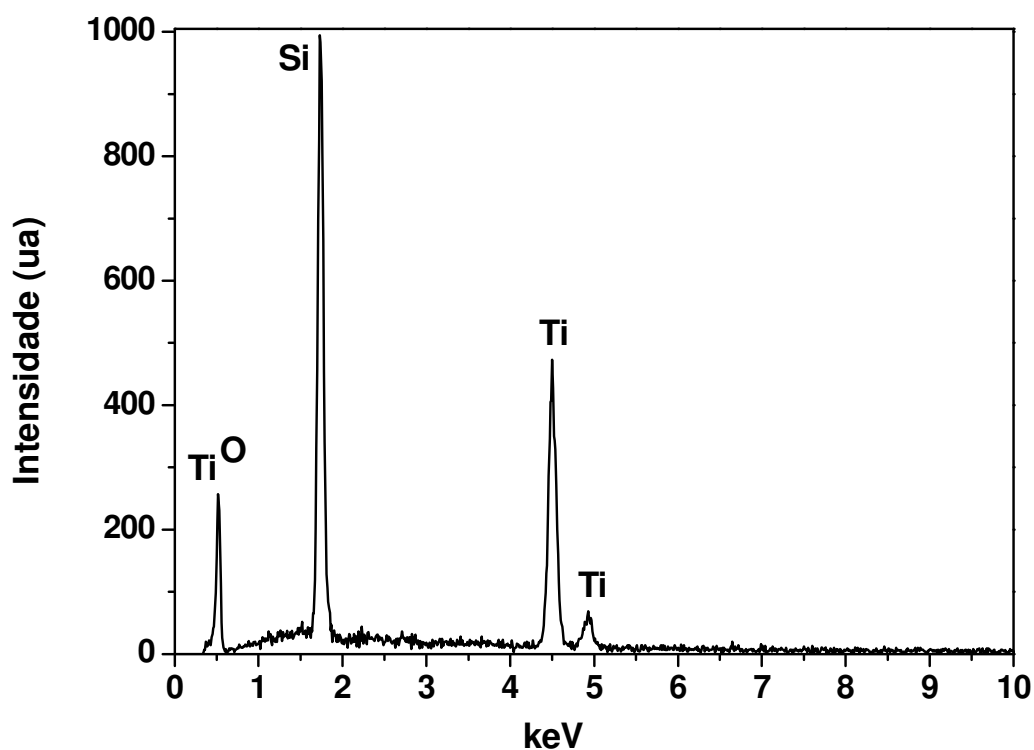


Figura 3.24 – Espectro de fluorescência por energia dispersiva de raios-X do óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

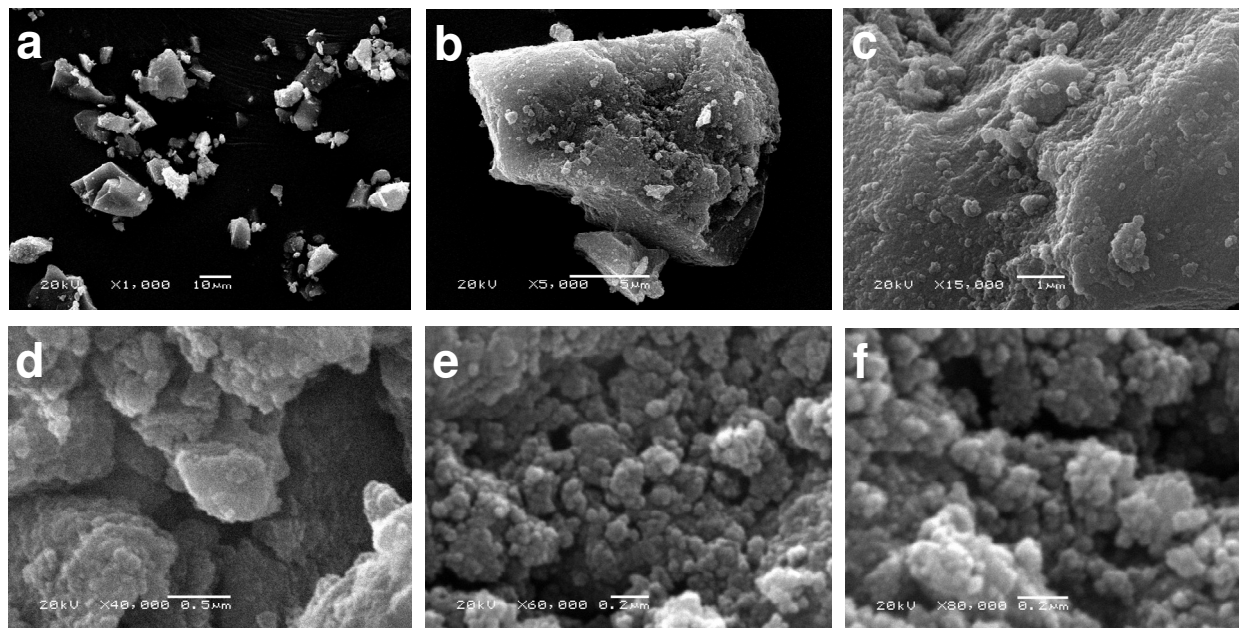


Figura 3.25 – Micrografias obtidas por MEV do óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, ampliadas em: (a) 1.000x, (b) 5.000x, (c) 15.000x, (d) 40.000x, (e) 60.000x e (f) 80.000x.

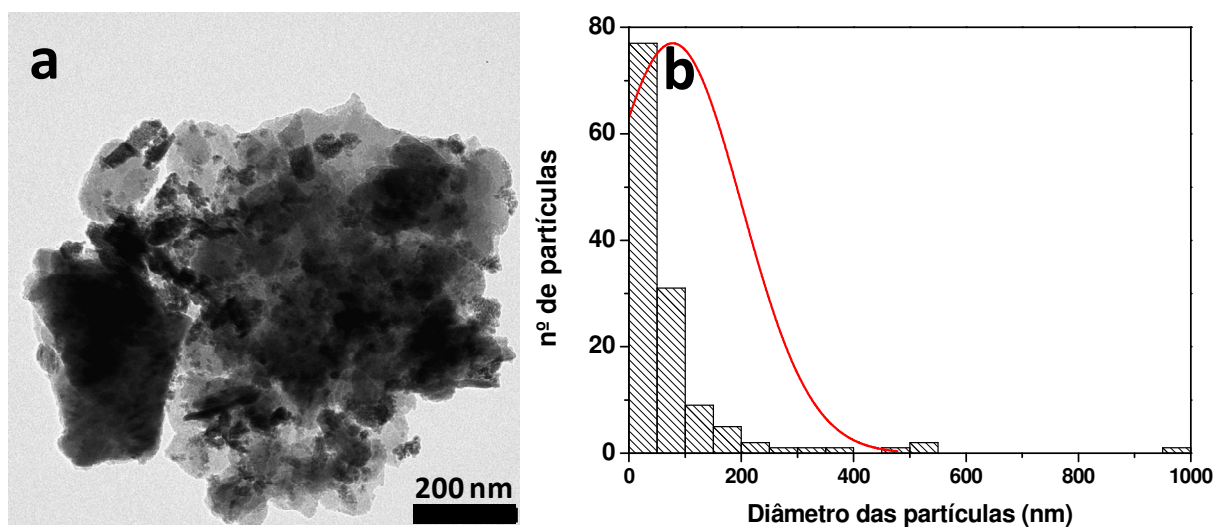


Figura 3.26 – (a) Imagem obtida por MET do $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e respectivo (b) histograma de distribuição dos tamanhos de partícula.

Para observar-se melhor a deposição do $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sobre o vidro realizou-se a MEV da lateral (fratura) de uma lamínula de vidro, na qual o sólido foi depositado (Figura 3.27). As imagens mostram que ao invés de um filme denso de material, somente algumas partículas aderiram à superfície do vidro em cada estágio de deposição. A cada etapa as partículas anteriores agregaram novas partículas e criaram um leito altamente poroso e irregular, para receber o TiO_2 P25, como mostra a Figura 3.28b.

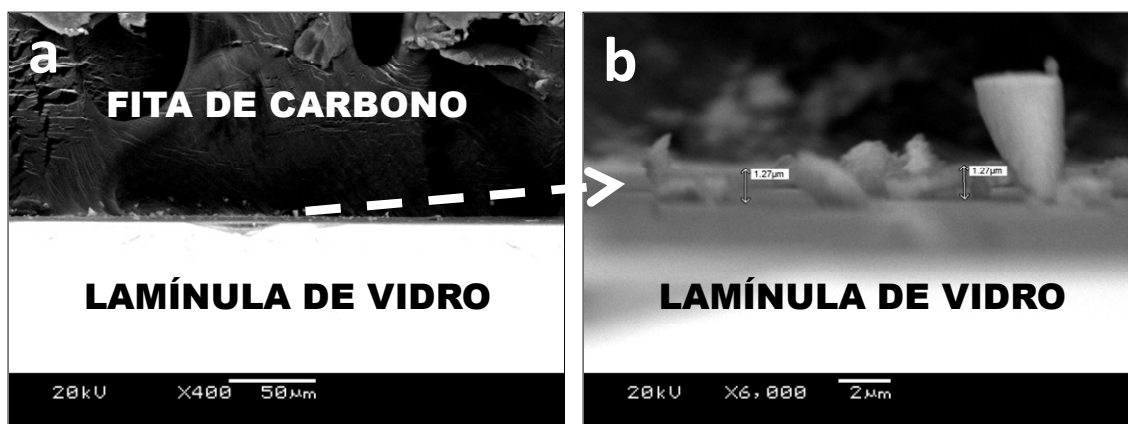


Figura 3.27 – Micrografias da lateral de uma lamínula de vidro mostrando as partículas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ suportadas. Ampliações de (a) 400 e (b) 6.000 vezes.

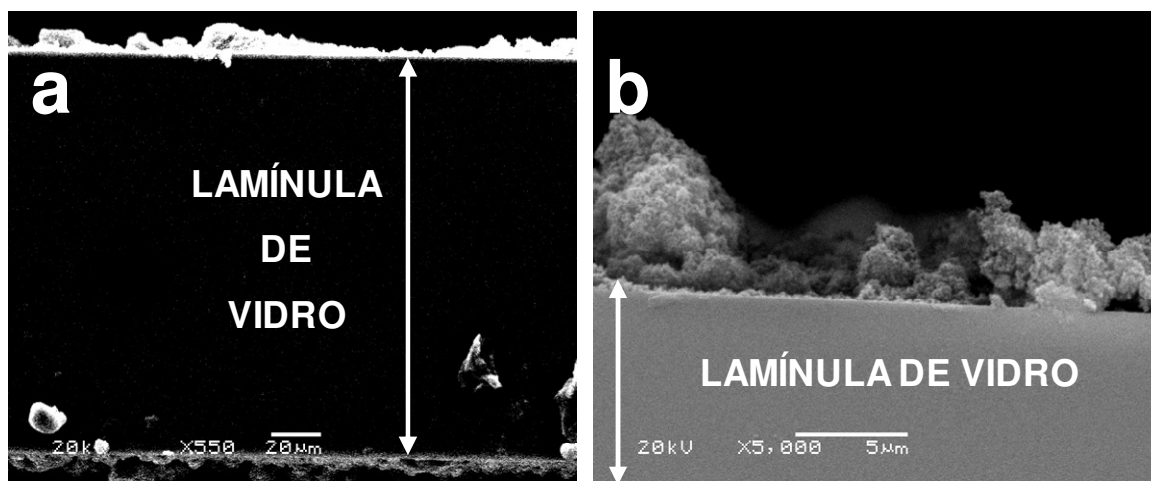


Figura 3.28 – Micrografias da lateral de uma lamínula de vidro mostrando a camada de TiO_2 P25/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Ampliações de (a) 550 e (b) 5.000 vezes.

As imagens da Figura 3.28 e 3.29 mostram o TiO_2 P25 suportado sobre o $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ depositado, o que é comprovado pelo aumento da intensidade dos picos relativos ao Ti nos espectros de EDS (Figura 3.29) obtidos em 3 regiões (A, B e C) do material a partir do vidro, passando pela interface e alcançando a superfície. A espessura final da superfície variou entre 1 e 15 μm .

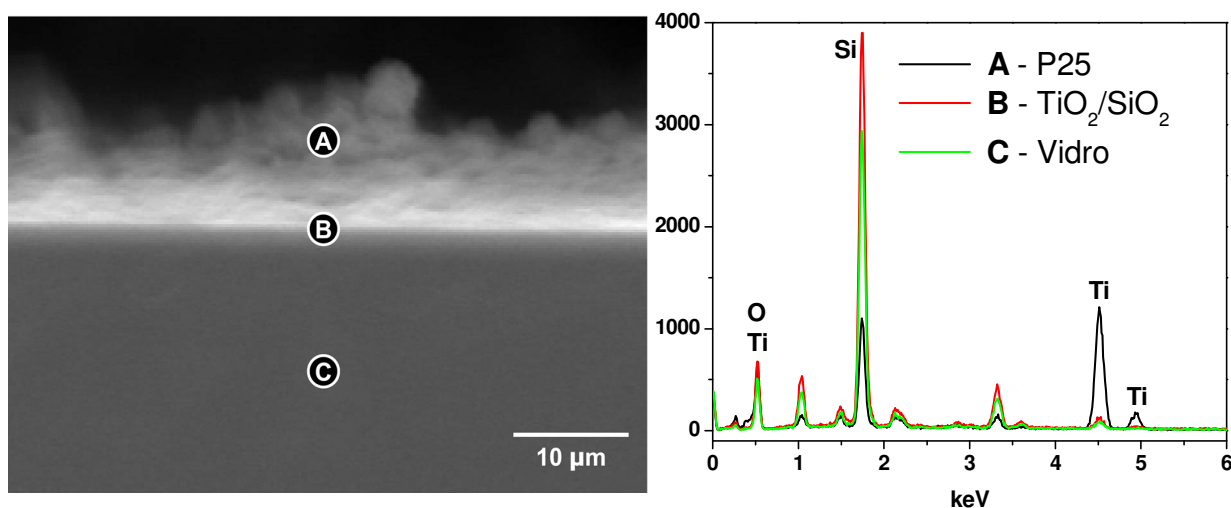


Figura 3.29 – Espectros de EDS de 3 diferentes regiões dos sólidos P25 e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ suportados sobre vidro.

O aumento da intensidade dos picos característicos ao Ti ocorre conforme são selecionadas regiões mais próximas à superfície, surgindo o pico de confirmação do Ti na interface vidro- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (região B), o qual é intensificado na superfície, devido à maior presença do P25 (região A).

3.3.2 Ensaios fotocatalíticos

3.3.2.1 Ensaios fotocatalíticos usando reator anular e radiação UV-A

A Figura 3.30 apresenta a mineralização do AS pelo P25 suportado no $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ($\text{P25}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$), o que é comprovado pela grande alteração do espectro de absorção na região UV, conforme mostrado na Figura 3.31. Já nos controles de fotólise e de fotocátalise utilizando-se apenas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ não ocorreram alterações significativas, como evidenciado na Figura 3.32.

Os espectros mostram que após 4 horas de experimento fotocatalítico com $\text{P25}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ o AS é totalmente degradado, porém o COT remanescente da solução ainda é de 20%, o que evidencia a geração de intermediários de degradação que não absorvem no UV. Deste modo, pode-se dizer que nas condições testadas houve 80% de mineralização do AS quando utilizada a superfície $\text{P25}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, e de 25% quando usado somente o $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, o que evidencia que o P25 é o principal responsável pela atividade fotocatalítica, como desejado.

Quando somente o TiO_2 P25 foi depositado sobre o vidro, sem o uso do sólido-suporte $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, a atividade fotocatalítica inicial foi praticamente idêntica, no entanto, com as etapas de lavagem e repetições dos experimentos este foi se desprendendo da parte superior do reator, sendo parte carregado com o fluxo de água, parte depositado na porção inferior do reator. Tal fato evidencia o grande aumento na adesão do fotocatalisador promovido pelo suporte ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) desenvolvido.

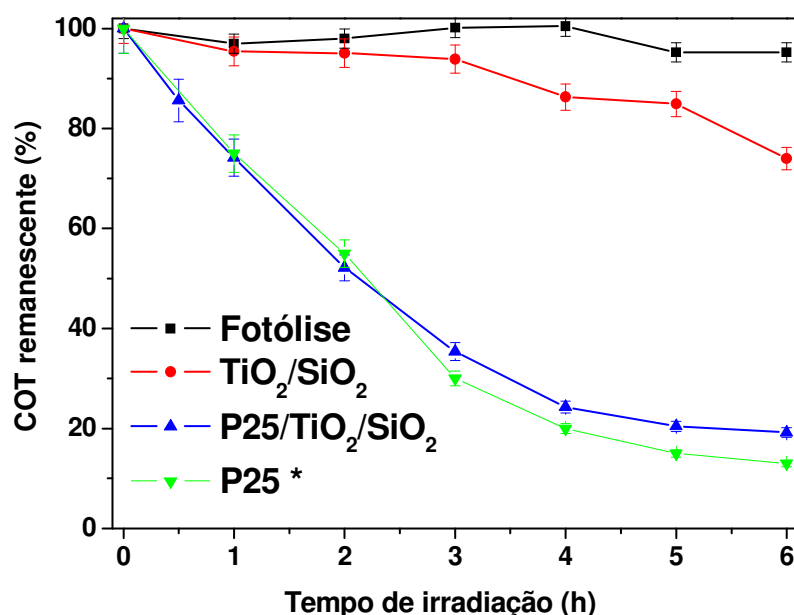


Figura 3.30 – Variação da concentração de COT da solução de AS 16 mg L^{-1} (310 mL) durante os processos de fotólise e fotocatalise usando as superfícies $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, TiO_2 , P25 e $\text{P25}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ depositadas nas paredes internas de um reator anular de vidro (24 cm) operando em recirculação (30 L h^{-1}) equipado com uma lâmpada fluorescente de luz negra (UV-A, $\lambda \sim 365 \text{ nm}$). * O P25 depositado diretamente sobre o vidro foi lixiviado durante os ensaios.

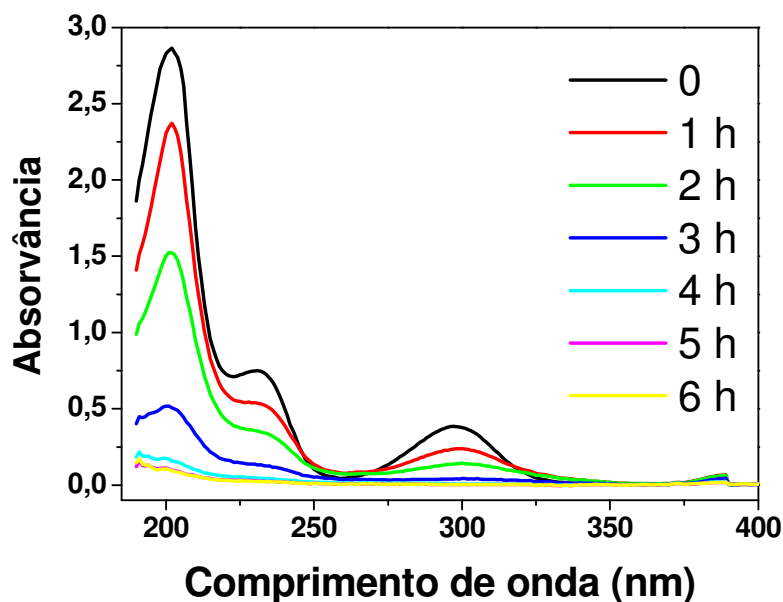


Figura 3.31 – Variação no espectro de absorção no UV da solução de AS 16 mg L^{-1} (310 mL) durante o processo fotocatalítico ($\text{P25}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) em um reator anular de vidro (24 cm) operando em recirculação (30 L h^{-1}) equipado com uma lâmpada fluorescente de luz negra (UV-A, $\lambda \sim 365 \text{ nm}$).

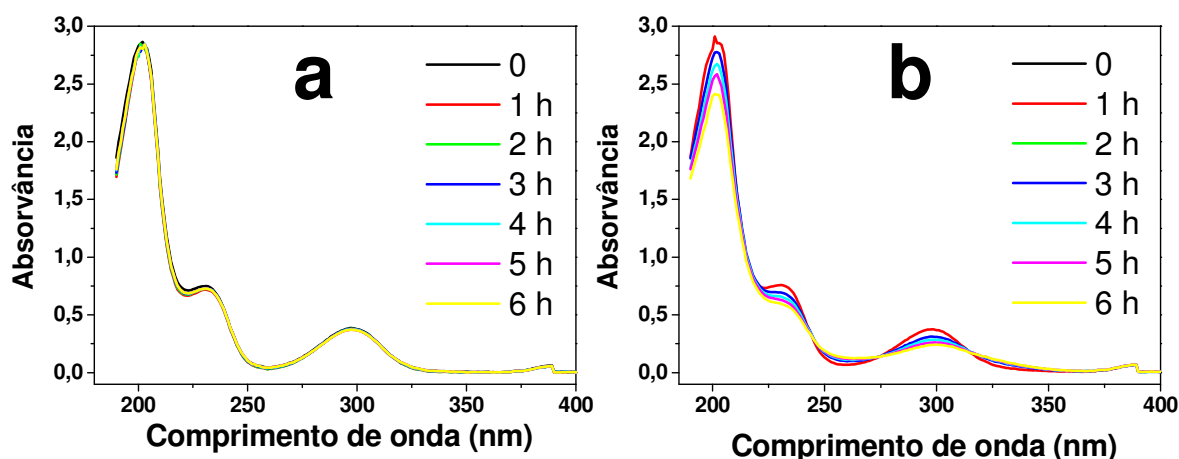


Figura 3.32 – Variação no espectro de absorção no UV da solução de AS 16 mg L⁻¹ (310 mL) proporcionada por um reator anular de vidro (24 cm) operando em recirculação (30 L h⁻¹) equipado com uma lâmpada fluorescente de luz negra (UV-A, $\lambda \sim 365$ nm) durante os processo de (a) fotólise direta (sem sólidos depositados) e (b) fotocatalise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$).

Comprovada a eficiência do sistema com um composto-modelo clássico, avaliou-se o comportamento do suporte frente a degradação de contaminantes emergentes, como hormônios e antibióticos. Utilizando-se o mesmo reator anular usado para degradação do AS, empregou-se o hormônio 17 β -estradiol (E2) em concentração menor (1 mg L⁻¹), mais adequada às situações reais.

A escolha do E2 como composto-modelo foi devida a trabalhos da literatura que reportam sua persistência no ambiente, sendo considerado atualmente um dos contaminantes emergentes mais importantes por ser um conhecido desregulador endócrino (Chu *et al.*, 2009; Pailler *et al.*, 2009). Além disso, quando comparado a outros estrogênios endógenos, o E2 apresenta alta resistência à fotólise direta pela radiação UV-C, sendo reportado que em águas naturais os estrogênios são degradados somente após longos períodos de iluminação (Jürgens *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2004; Sodré *et al.*, 2010).

Durante o processo fotocatalítico observou-se 58% de degradação do hormônio após 420 min de reação, enquanto que a fotólise foi responsável por 18% de degradação como mostra a Figura 3.33. Comparado com o experimento com AS pôde-se comprovar a recalcitrância do composto.

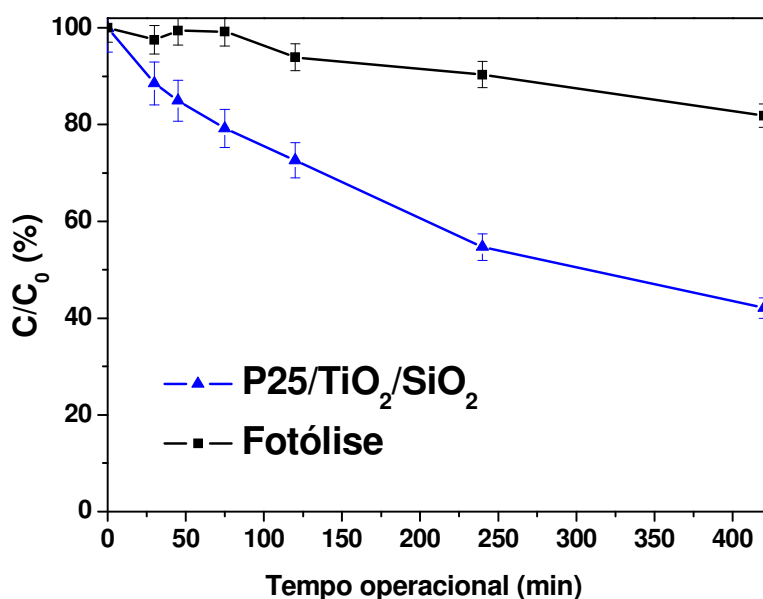


Figura 3.33 – Variação da concentração remanescente normalizada do 17 β -estradiol 1 mg L⁻¹ (310 mL) durante os processos de fotólise e fotocatalise heterogênea usando a superfície P25/TiO₂/SiO₂ depositada nas paredes internas de um reator anular de vidro (24 cm) operando em recirculação (30 L h⁻¹) equipado com uma lâmpada fluorescente de luz negra (UV-A, $\lambda \sim 365$ nm).

Os resultados obtidos foram promissores quando comparados à outros trabalhos da literatura. Ohko *et al.* (2002) reportaram a degradação de 99% de 50 mL de E2 0,27 mg L⁻¹ depois de 30 min de irradiação usando uma suspensão 1,0 g L⁻¹ de P25 e radiação UV com intensidade três vezes superior à utilizada neste trabalho. Zhang *et al.* (2007) obtiveram degradação total de uma solução de E2 (0,1 a 1,0 mg L⁻¹) com tempos de 1 a 4 h, também empregando P25 1 g L⁻¹ em um reator de 700 mL equipado com uma potente lâmpada UV (150 W). Coleman *et al.* (2000) usaram P25 suportado sobre uma liga de Ti-Al-V para degradar (96% em 3,5 h) 8 mL de uma solução de E2 (0,02 a 1,0 mg L⁻¹) proporcionado por uma radiação UV de intensidade 5,5 vezes superior à empregada neste trabalho. Deste modo, ao se considerar o consumo de eletricidade de cada fonte de radiação para degradar 1 g de E2, o valor de 355 kWh obtido para o reator utilizado neste trabalho é muito menor do que os valores de 7404 kWh, 1500 kWh e 65625 kWh utilizados nos trabalhos acima citados.

3.3.2.2 Ensaios em placa de Petri

Nestes ensaios pôde-se avaliar o comportamento da superfície na degradação de um pequeno volume de solução (10 mL) sem agitação ou movimento, usando-se AS em alta concentração (50 mg L^{-1}) e irradiação artificial e E2 em baixa concentração ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$) sob irradiação solar.

O COT remanescente após 2 h de reação é mostrado na Figura 3.34, evidenciando a eficiência da pequena área de superfície fotocatalisadora na degradação de AS 50 mg L^{-1} . Após o experimento, a mineralização foi de 90 % enquanto que a fotólise não foi significativa. Devido ao volume de amostra requerido para as determinações de COT e ao pequeno volume disponível nas placas, somente foi realizada a determinação do COT ao final do experimento.

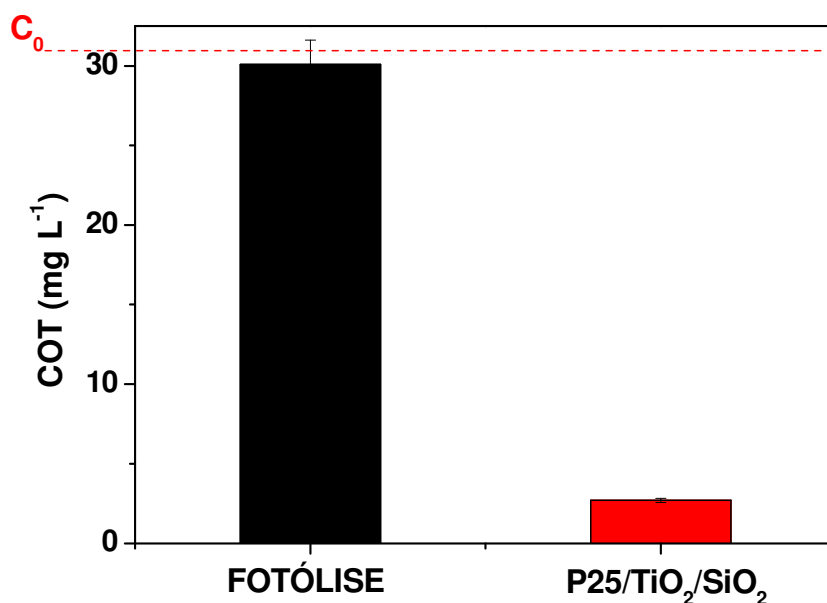


Figura 3.34 – Variação da concentração de COT da solução de AS 50 mg L^{-1} (10 mL) durante os processos de fotólise ou fotocatalise usando a superfície $\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$ depositada em placas de Petri de vidro (5,1 cm de diâmetro) irradiadas por uma lâmpada fluorescente de luz negra (UV-A, $\lambda \sim 365 \text{ nm}$) durante 2 horas.

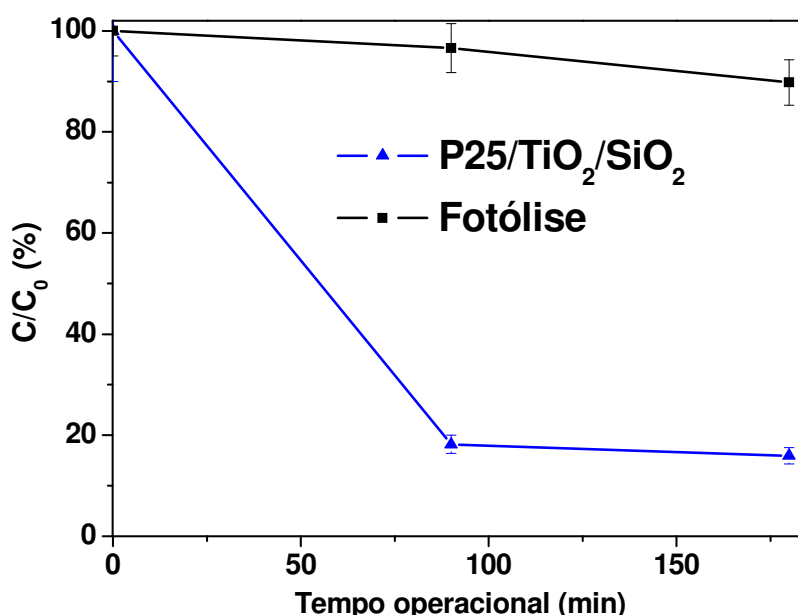


Figura 3.35 – Concentração remanescente da solução de 17β-estradiol $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ (10 mL) durante os processos de fotólise ou fotocatalise usando a superfície $\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$ depositada em placas de Petri de vidro ($5,1 \text{ cm}$ de diâmetro) irradiadas por radiação solar durante 3 horas ($11:00 \text{ h} - 13:00 \text{ h}$).

No experimento usando a solução de E2 $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e radiação solar (Figura 3.35) a degradação foi de 82% após 180 min de reação. Novamente, a fotólise direta pouco influenciou na degradação do hormônio, como já observado por Liu e Liu (2004). Em função das baixas concentrações foi impossível medir a mineralização por COT, pois o limite de quantificação do equipamento é $0,5 \text{ mgC L}^{-1}$.

3.3.2.3 Ensaios fotocatalíticos usando um reator solar tipo coletor parabólico composto (CPC)

Apesar da eficiência da fotocatalise heterogênea em degradar diversas classes de contaminantes, sua aplicação comercial ainda é restrita devido a aspectos financeiros relacionados à sua implantação e manutenção. Uma das principais dificuldades é o gasto energético para gerar fótons, principalmente na região do ultravioleta (UV), necessária na ativação na maioria

dos fotocatalisadores utilizados, como o TiO_2 . Deste modo a possibilidade de se utilizar radiação solar é algo considerado como ideal e que vem merecendo atenção especial de diversos grupos de pesquisa recentemente.

Nos experimentos usando-se os reatores CPC decidiu-se utilizar 3 antibióticos das classes das fluoroquinolonas e o trimetoprim, que é muito prescrito no Brasil (Locatelli *et al.*, 2010). As fluoroquinolonas são antibióticos de amplo espectro usadas no tratamento de infecções bacterianas, podendo não ser totalmente metabolizadas pelos organismos, e assim serem excretadas em sua forma farmacologicamente ativa. Estudos recentes mostraram que tais substâncias não são totalmente removidas por processos de tratamento de esgoto tradicionais, o que acaba ocasionando a contaminação dos corpos aquáticos receptores. A presença destes compostos no ambiente é indesejável pela possibilidade de geração de bactérias mais resistentes e pelo risco de contaminação de água potável, onde os efeitos causados por ingestão de baixas doses destas substâncias são desconhecidos em humanos (Benito-Peña *et al.*, 2008). Tal fato implica na necessidade da aplicação de tecnologias de degradação reconhecidamente mais eficientes, dentre as quais a fotocatalise heterogênea é uma candidata promissora.

3.3.2.3.1 Ensaio preliminar com reator CPC

O ensaio preliminar para teste do sistema e avaliação inicial da atividade fotocatalítica foi realizado com uma solução de AS 16 mg L^{-1} , com o reator operando em batelada. Como mostrado na Figura 3.36, a superfície aplicada no reator ($\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$) apresentou atividade fotocatalítica, degradando parcialmente o composto durante experimento de 300 min de irradiação, o que causou as alterações espectrais apresentadas. Comparando-se os espectros com os resultados usando o reator anular (Figura 3.31) verificou-se que a degradação no CPC ocorreu com uma cinética mais lenta, provavelmente devido ao grande volume de solução inicial e ao uso de radiação

solar ao invés de radiação exclusivamente UV-A.

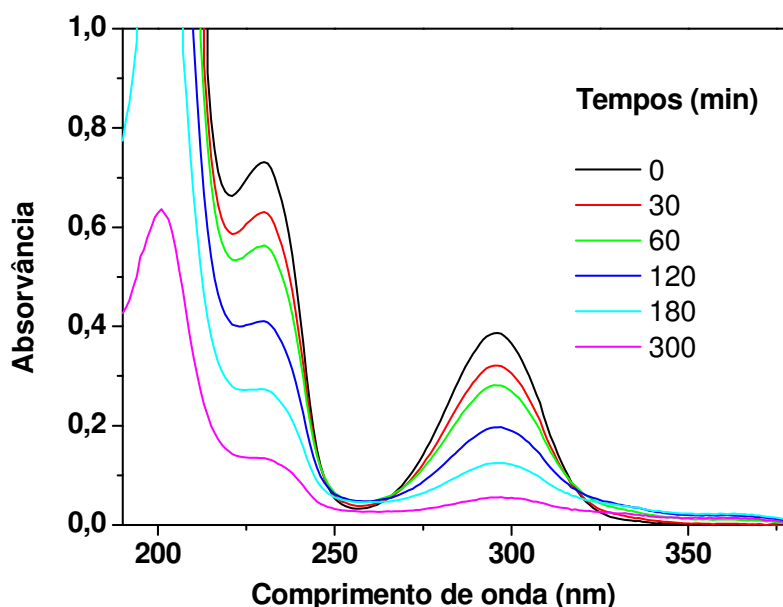


Figura 3.36 – Variação no espectro de absorção no UV da solução de AS 16 mg L^{-1} (20 L) durante o processo fotocatalítico ($\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$) em um reator solar CPC operando em recirculação (2 L min^{-1}).

3.3.2.3.2 Ensaios em batelada com reator CPC para degradação de fluoroquinolonas

Um experimento inicial de 5 h de fotólise das três fluoroquinolonas empregadas como compostos-modelo revelou que a levofloxacin é a mais recalcitrante, enquanto que a ciprofloxacina e a enrofloxacin são altamente fotolábeis, como mostrado nas Figura 3.37 e 3.38. Devido a este fato, optou-se por direcionar os demais experimentos para a degradação da persistente levofloxacin.

No experimento de fotocatalise comprovou-se a atividade fotocatalítica da superfície desenvolvida na degradação da levofloxacin, uma vez que se utilizou somente 1100 J m^{-2} de UV para degradá-la completamente, enquanto que o processo de fotólise necessitou de cerca de 2300 J m^{-2} ,

conforme ilustra a Figura 3.39.

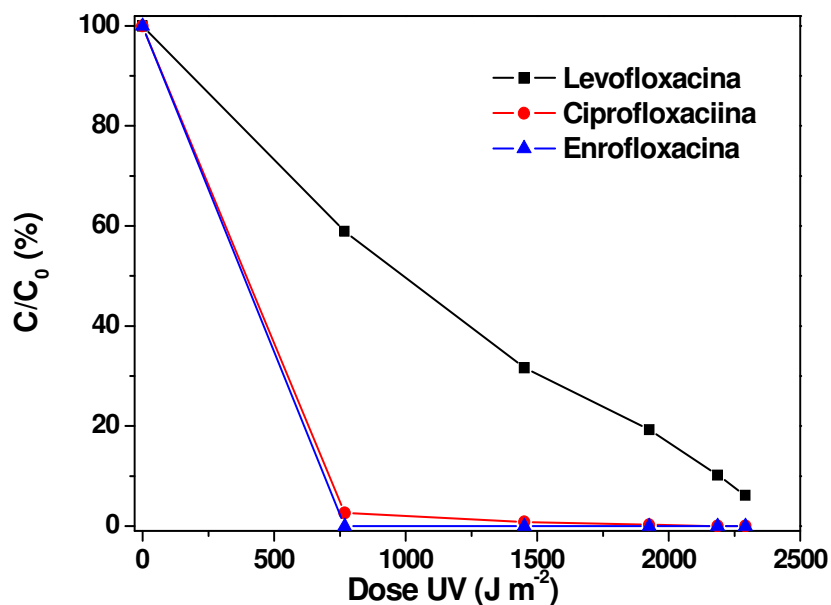


Figura 3.37 – Concentração remanescente normalizada das fluoroquinolonas (20 L, 1 mg L^{-1}) durante processo de fotólise de 5 horas no reator CPC operando em batelada (2 L min^{-1}).

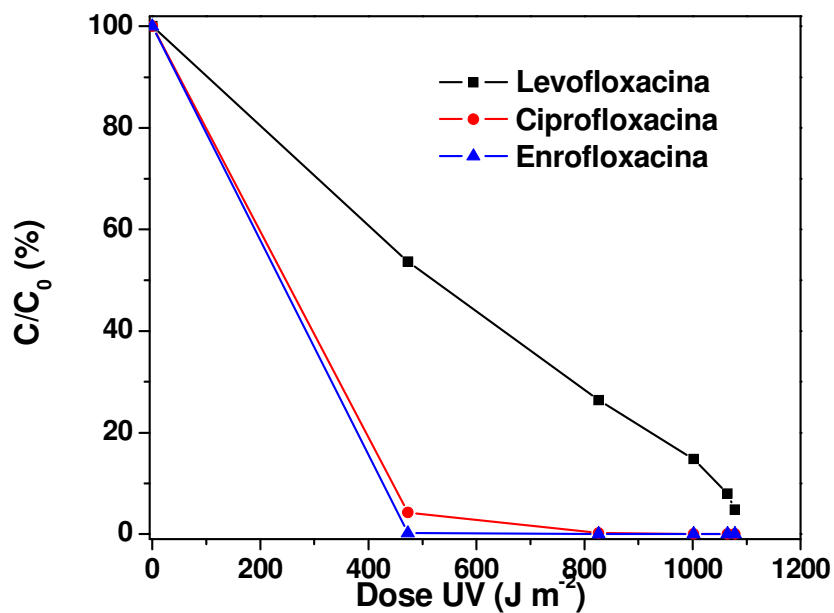


Figura 3.38 – Concentração remanescente normalizada das fluoroquinolonas (20 L, 1 mg L^{-1}) durante processo de fotocatalise ($\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$) de 5 horas no reator CPC operando em batelada (2 L min^{-1}).

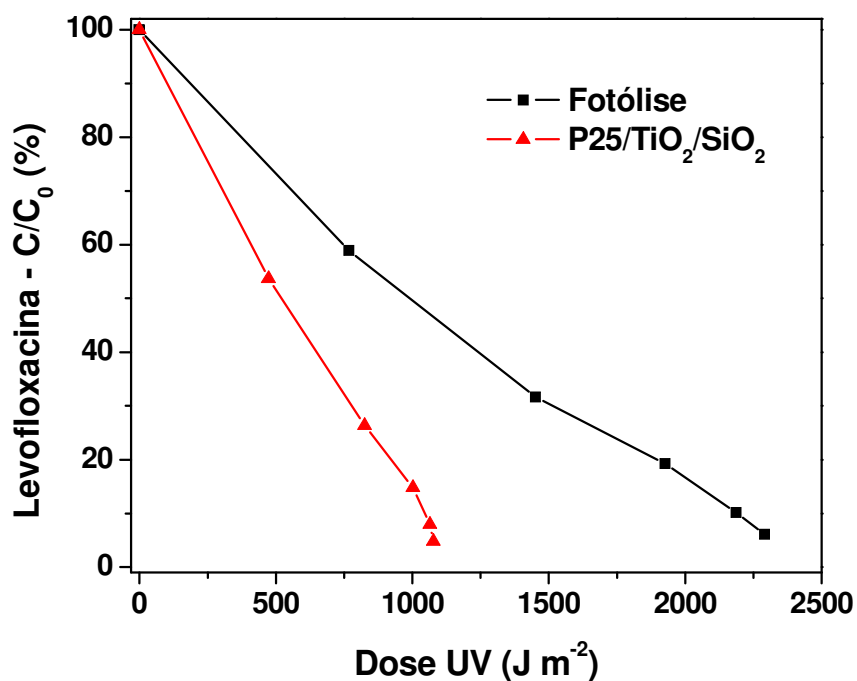


Figura 3.39 – Concentração remanescente normalizada de levofloxacina (20 L, 1 mg L^{-1}) durante os processos de fotólise e fotocatalise ($\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$) no reator CPC operando em batelada (2 L min^{-1}).

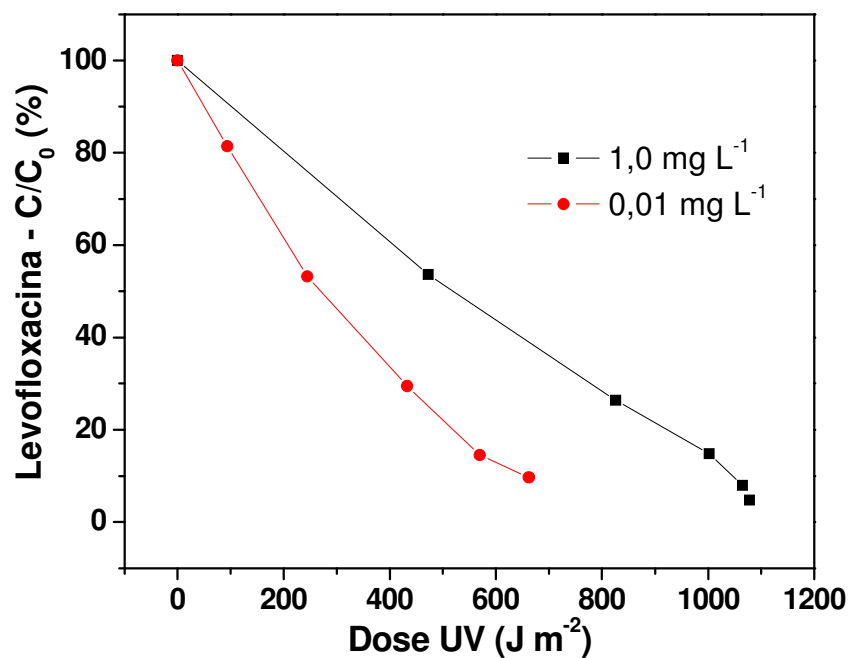


Figura 3.40 – Concentração remanescente normalizada de levofloxacina $1,0$ e $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ (20 L) durante o processo fotocatalítico ($\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$) no reator CPC operando em batelada (2 L min^{-1}).

A Figura 3.40 mostra o comportamento de degradação para duas concentrações diferentes de levofloxacin (0,01 e 1,0 mg L⁻¹), evidenciando que a solução de concentração menor é degradada com aproximadamente metade da dose de radiação necessária para a degradação da solução de maior concentração. Tais dados são importantes para auxiliar na otimização do tempo de irradiação necessário de acordo com o composto a ser degradado e sua concentração.

3.3.2.3.3 Ensaios em fluxo contínuo com reator CPC para degradação de antibióticos

No ensaio final utilizando-se o reator solar tipo CPC avaliou-se o reuso da superfície desenvolvida, não se observando tendência de desativação, como mostrado nas Figuras 3.41 e 3.42, onde é evidenciado que depois de alcançado o tempo de residência do reator (~ 30 min), a concentração remanescente tende a estabilizar após atingir o regime de equilíbrio.

Observando-se as Figuras pôde-se verificar que o trimetoprim é ainda mais recalcitrante que a levofloxacin, pois enquanto o primeiro apresenta entre 20 a 40 % de degradação, a última alcança 80%. A variação observada entre os reusos é devida principalmente à mudança na intensidade de radiação solar durante os experimentos.

Considerando-se que os experimentos foram realizados em passagem única, utilizando-se concentrações próximas às encontradas em águas naturais e em estações de tratamento de esgoto (Nikolaou *et al.*, 2007), pode-se considerar o sistema eficiente, considerando que a remoção por fotólise foi de apenas 10% e o processo de adsorção não foi significativo.

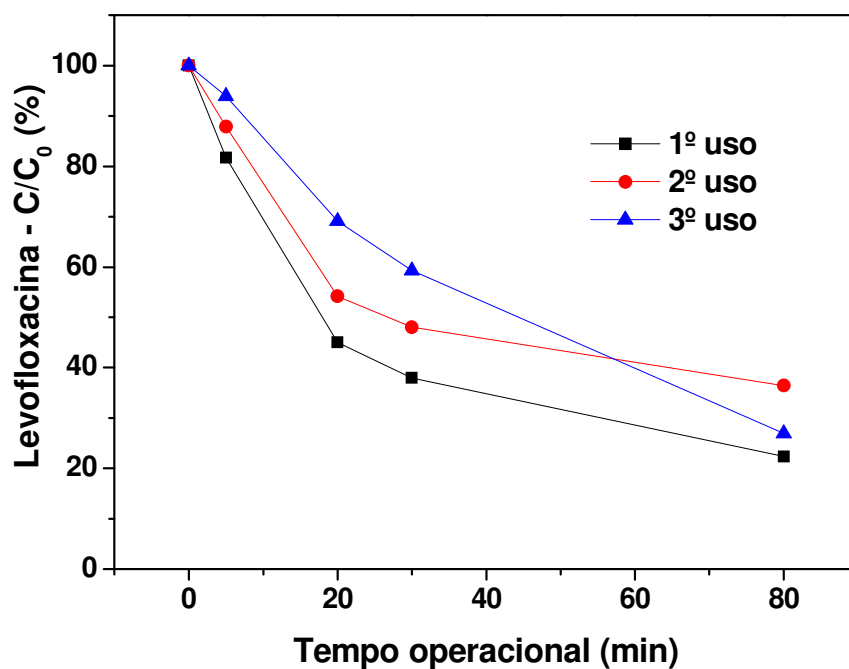


Figura 3.41 – Concentração remanescente normalizada de levofloxacina $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (30 L) durante o processo fotocatalítico ($\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$) no reator CPC operando em modo contínuo (passagem única) a $0,2 \text{ L min}^{-1}$.

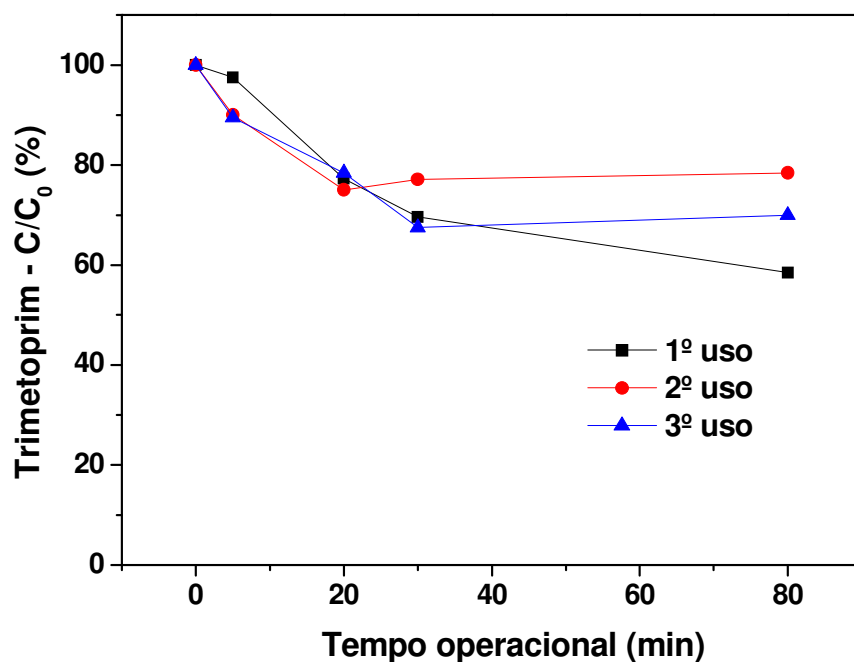


Figura 3.42 – Concentração remanescente normalizada de trimetoprim $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (30 L) durante o processo fotocatalítico ($\text{P25/TiO}_2/\text{SiO}_2$) no reator CPC operando em modo contínuo (passagem única) a $0,2 \text{ L min}^{-1}$.

3.4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O sólido $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sintetizado apresentou propriedades interessantes como grande estabilidade da fase anatase, mesmo a altas temperaturas, e grande área superficial. Como suporte, este material apresentou-se adequado, uma vez que foi obtido à partir de uma síntese sol-gel tradicional, podendo ser aplicado sobre vidro seguindo procedimentos simples.

O óxido misto sintetizado apresentou uma alta eficiência para ser reutilizado mesmo sob alto impacto mecânico associado à elevada vazão do fluido dentro dos reatores. A interação entre o suporte e o vidro apresentou-se considerável, uma vez que o $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ só pôde ser removido por abrasão mecânica.

Nos experimentos utilizando-se radiação artificial, considerando a área exposta do catalisador suportado, a potência da lâmpada utilizada, o volume útil do reator, o volume total de solução comparado ao tamanho do reator e a concentração relativamente alta da solução-teste, pode-se considerar que o sistema desenvolvido apresentou alta atividade fotocatalítica.

Os experimentos usando radiação solar mostraram que a superfície desenvolvida é promissora neste campo, uma vez que mesmo quando a área útil depositada é pequena, ou quando se utilizou reator em passagem única, constatou-se a degradação de compostos emergentes como o hormônio 17β -estradiol e os antibióticos trimetoprim e levofloxacina.

CAPÍTULO 4

DESINFECÇÃO USANDO CuO DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL

4. DESINFECÇÃO USANDO CuO DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL

4.1 INTRODUÇÃO

A desinfecção é o processo que reduz a concentração de microrganismos até níveis não infecciosos, podendo ser realizada por métodos físicos, como elevação de temperatura, radiação UV e filtração, ou ainda pela aplicação de substâncias químicas como álcool, compostos clorados e peróxido de hidrogênio. Um dos métodos físicos aplicados com alta eficiência e sem a necessidade de adição de outros agentes químicos é a desinfecção pelo uso de lâmpadas germicidas que emitem radiação UV altamente energética (Wolfe, 1990).

4.1.1 Desinfecção pela radiação ultravioleta (UV)

A radiação ultravioleta corresponde à faixa do espectro eletromagnético que compreende desde 200 até 400 nm, sendo subdividida geralmente em (Masschelein & Rice, 2002):

- UV-A: λ variando de 400 a 315 nm.
- UV-B: λ variando de 315 a 280 nm.
- UV-C: λ variando de 280 a 200 nm.

A radiação UV é absorvida pelo RNA e DNA de alguns microrganismos, provocando uma reação fotoquímica de dimerização entre duas timinas adjacentes (Figura 4.1), quebrando a estrutura helicoidal do DNA e impedindo assim sua replicação durante a mitose celular (Bolton, 1999; Taghipour, 2004).

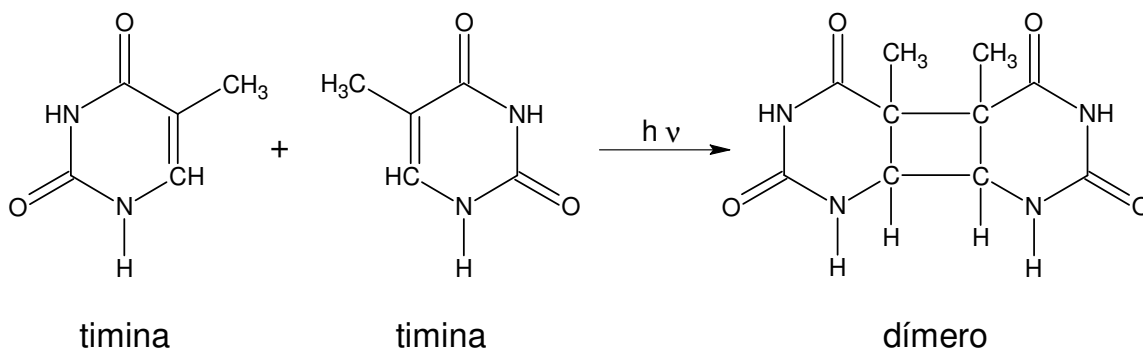


Figura 4.1 – Dimerização fotoquímica de duas timinas provocada pela radiação UV.

A fração mais energética do espectro ultravioleta (UV-C) é comumente usada como agente bactericida em tratamentos de água e ar, permitindo uma taxa de desinfecção eficiente pelo emprego de lâmpadas germicidas, com emissão máxima em 254 nm (Ibañez *et al.*, 2003). Inconvenientes do uso desta tecnologia são o fato da radiação UV não eliminar a massa microbiana após sua inativação, podendo ser reativada, além do cuidado necessário com a manipulação de tais lâmpadas, que quando acionadas podem causar queimaduras na pele e sérios danos à visão humana (Rincón & Pulgarin, 2004; EPA, 2005).

4.1.2 Desinfecção pela fotocatalise heterogênea

A fotocatalise heterogênea vem sendo estudada para desinfecção de água e ar mais intensivamente nas duas últimas décadas, pois promove um aumento da eficiência da desinfecção quando comparado com o processo que utiliza somente UV devido a dois mecanismos sinérgicos: pelo efeito da radiação UV, necessária para ativação da maioria dos fotocatalisadores, e pelos sítios altamente oxidantes formados na superfície do catalisador. Assim, caso os microrganismos estejam em baixas concentrações e as condições do processo estejam ideais, a FH é capaz de promover sua completa mineralização, ou seja, sua conversão completa a CO₂ e H₂O (Jacoby *et al.*, 1998; Blake *et al.*, 1999).

A ação oxidativa exercida pelo processo fotocatalítico ocasiona danos na parede celular e na membrana citoplasmática, aumentando progressivamente a permeabilidade celular, permitindo o efluxo livre do conteúdo intracelular, que conduz finalmente à morte do microrganismo (Cordeiro *et al.*, 2004).

Diversos microrganismos já foram avaliados em estudos fotocatalíticos, revelando que os vírus são os microrganismos mais sensíveis ao processo, seguidos pelas células e esporos bacterianos, o que sugere que diferentes microrganismos respondem diferentemente ao fotocatalisador devido às suas diferenças estruturais como a espessura da parede celular (Cordeiro *et al.*, 2004). Dentre os diversos microrganismos testados, a *Escherichia coli* se destaca, pois é considerada o indicador mais específico de contaminação fecal recente e de eventual presença de organismos patogênicos, sendo um dos organismos mais resistente de seu grupo (Wolfe, 1990).

Parte importante da avaliação de processos fotocatalíticos visando desinfecção é a determinação do tempo de reação necessário para obter a desinfecção da água, além da verificação da ocorrência de recrescimento microbiano após o processo fotocatalítico. Rincón e Pulgarin (2004) descreveram que após 24 de desinfecção de *E. coli* ocorre um recrescimento bacteriano que é mais acentuado para os efluentes que só sofreram processo de fotólise, comparado aos que foram submetidos a processos fotocatalíticos.

A maioria dos processos fotocatalíticos voltados à desinfecção de água utilizam o TiO_2 como fotocatalisador, ou seus derivados dopados, principalmente com Ag, que é um conhecido agente biocida (Butkus *et al.*, 2003). No entanto, óxidos de cobre ainda foram pouco explorados para uso fotocatalítico, apesar de compostos contendo Cu apresentarem um histórico de uso como agentes biocidas.

4.1.3 Óxidos de cobre

O óxido cuproso (Cu_2O) e o óxido cúprico (CuO) são as fases semicondutoras do óxido de cobre, as quais apresentam estreito *band gap*, sugerindo que estes podem ser ativados por radiações de menor energia como a radiação visível. A Figura 4.2 ilustra a estrutura cristalina do Cu_2O (cuprita) e a Figura 4.3 apresenta a estrutura do CuO (tenorita) (Kirfel *et al.*, 1990; Wyckoff *et al.*, 1963). Os valores de *band gap* reportados na literatura para estes sólidos variam desde 2,0 a 2,6 eV para o Cu_2O , e de 1,3 a 2,1 eV para o CuO (Ghysen *et al.*, 1988; Chen *et al.*, 2009).

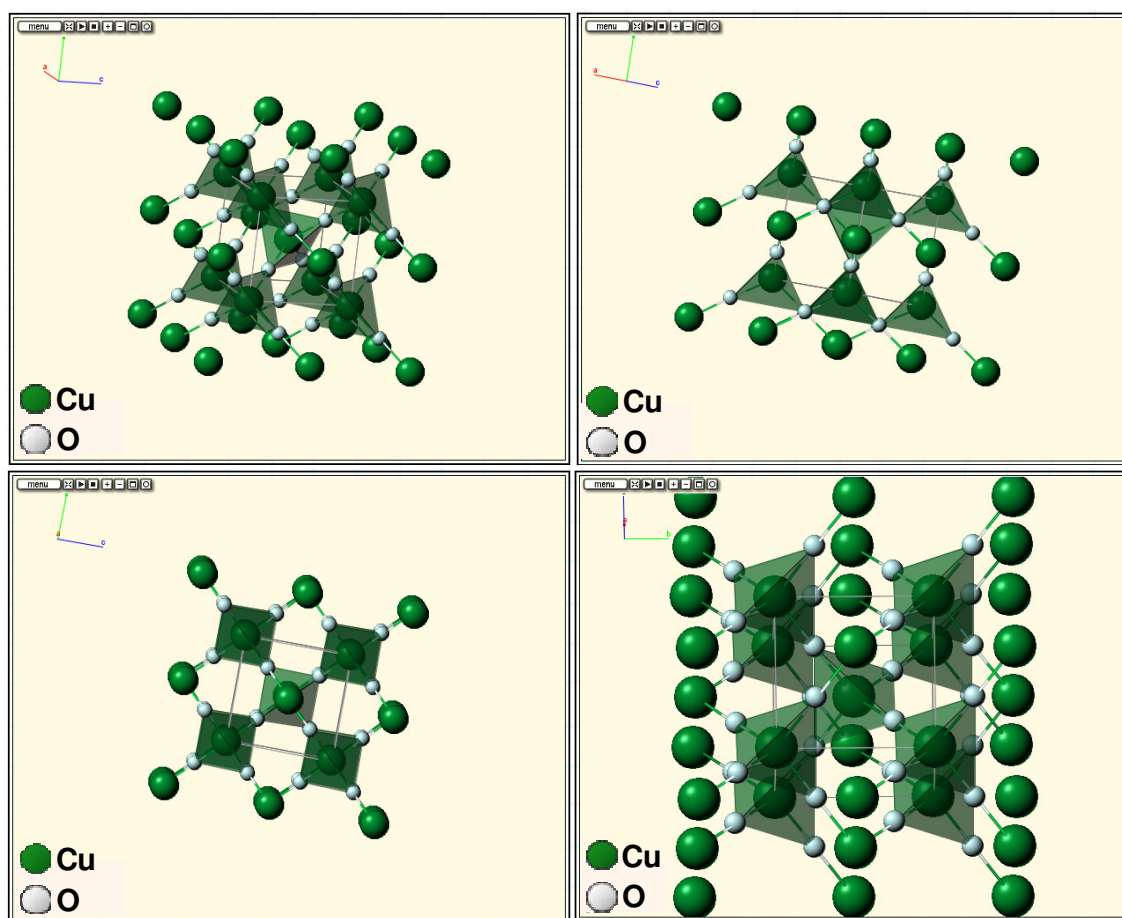


Figura 4.2 – Estrutura cristalina do óxido de cobre (I) – Cu_2O , também chamado de cuprita.

Fonte: http://www.webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target_file=Cuprite_1.jpg

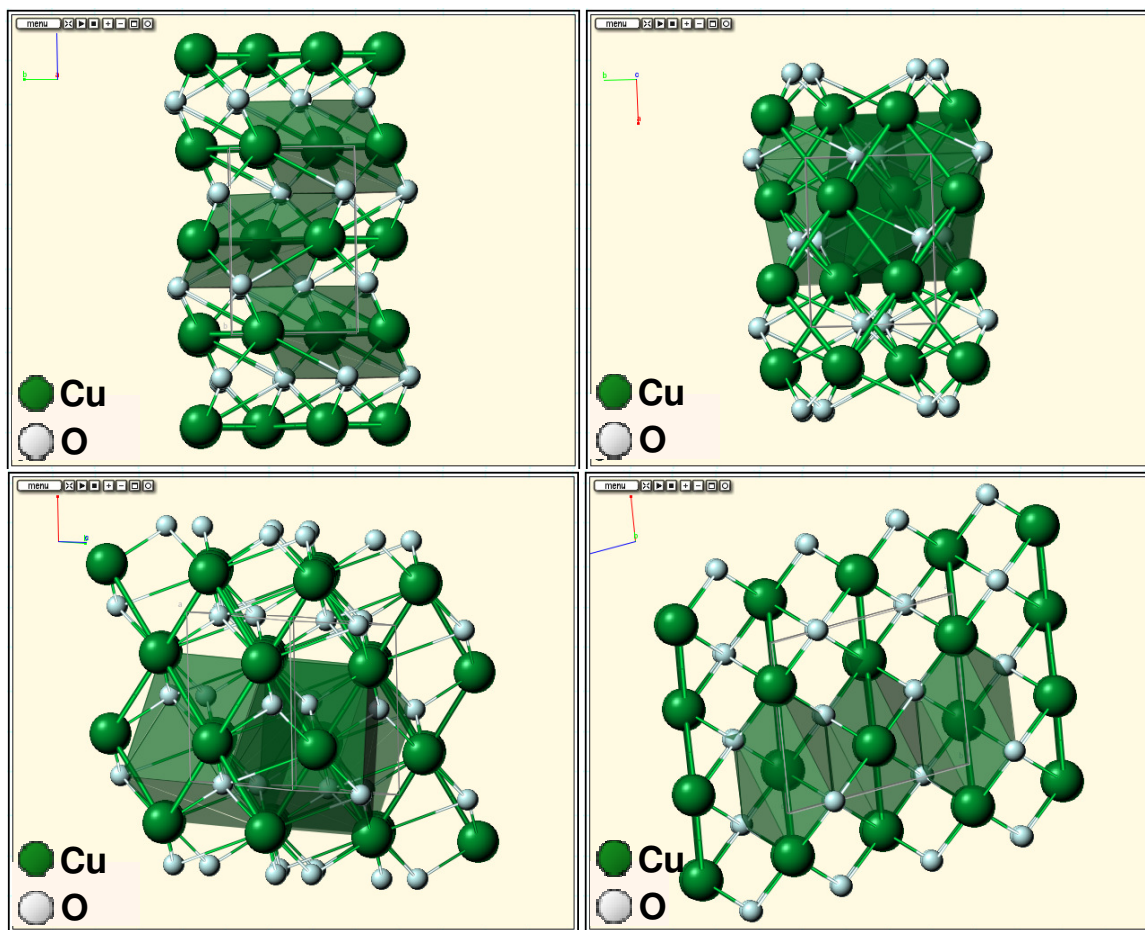


Figura 4.3 – Estrutura cristalina do óxido de cobre (II) – CuO, também chamado de tenorita.

Fonte: http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target_file=Tenorite.jpj

O CuO foi extensamente explorado no passado como catalisador tradicional na redução seletiva de NO_x e síntese de metanol (Chary *et al.*, 2007). Em fotocatalise heterogênea este composto já foi testado na degradação de fenóis e seus derivados apresentando a interessante propriedade de quando sintetizado com grande área superficial, ser ativado por radiação visível, e assim também pela luz solar, o que é grande vantagem já que a maioria dos fotocatalisadores é eficiente apenas com radiação ultravioleta, o que demanda lâmpadas, gasto com energia e cuidados inerentes ao uso de lâmpadas germicidas (Bandara *et al.*, 1996; Bandara *et al.*, 2005; Hsiung *et al.*, 2006).

Outra propriedade interessante é que o CuO, quando irradiado, promove a produção de peróxidos em condições ambientes de temperatura, os quais podem auxiliar na degradação de compostos orgânicos em fase aquosa através de um mecanismo redutivo-oxidativo de geração de H₂O₂ como sugerido por Bandara *et al.* (2005).

Reações catalíticas envolvendo o par redox Cu⁺/Cu²⁺ são muito discutidas na literatura visando a oxidação de compostos orgânicos. Complexos contendo cobre também são indispensáveis em processos biológicos por sua habilidade de atuar como transportadores de oxigênio em reações de oxidação, em reações envolvendo complexos de DNA e em enzimas como tirosinase e oxihemocianina (Bandara *et al.*, 2005).

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1 Reagentes e soluções

As soluções aquosas utilizadas nos ensaios biológicos foram preparadas utilizando-se reagentes de grau analítico e água destilada. Estas soluções foram esterilizadas em uma autoclave vertical PHOENIX durante 15 min a 121 °C e 1 atm. As demais soluções foram preparadas utilizando-se água ultrapura com resistividade de 18,2 MΩ·cm, produzida por um deionizador *Ultra-Pure Water System* Milli-Q Plus (MILLIPORE). As pesagens foram realizadas em uma balança analítica AE200 (METTLER). As pipetas de transferência e os balões volumétricos utilizados foram devidamente calibrados e aferidos (erro < 0,3%). Os ajustes de pH foram verificados com um pHmetro PerpHect 370 (TAI ORION) devidamente calibrado com soluções tampão pH 4,0 e 7,0 (SYNTH).

Para a realização da síntese do CuO e dos ensaios fotocatalíticos foram preparadas as seguintes soluções:

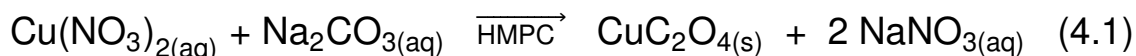
- **Solução de azul de metileno:** Solução aquosa de azul de metileno (MERCK) $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$.
- **Solução de Orange II:** Solução aquosa de Orange II (MERCK) $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$.
- **Meio de cultura mínimo (MCM) para bactérias:** Foram dissolvidos em 400 mL de água ultrapura: 3,5 g de fosfato monobásico (CINÉTICA QUÍMICA); 1,5 g de fosfato dibásico (VETEC); 0,5 g de sulfato de amônio (NUCLEAR); 0,05 g de sulfato de magnésio heptahidratado (CINÉTICA QUÍMICA) e 0,25 g de citrato de sódio (NUCLEAR). A solução foi levada a ebulição usando um equipamento de microondas ELECTROLUX ME 18-S, seguida da adição de 100 mL de uma solução de glicose (SYNTH) 10% (m/v) previamente fervida. O pH da solução final foi ajustado para 7,1 usando solução de NaOH (ALKIMIA) $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Guedes, 2009).
- **Água de diluição para ensaios microbiológicos:** Preparada pela dissolução de 1,25 mL de uma solução A e 5,0 mL de uma solução B completando-se o volume restante com água destilada até 1 L, sendo:
 - solução A: preparada pela dissolução de 34 g de KH_2PO_4 em 500 mL de água destilada, seguida do ajuste do pH para $7,2 \pm 0,1$ com uma solução de NaOH 1 mol L^{-1} . Em seguida completou-se o volume para 1 L com água destilada, esterilizou-se em autoclave e armazenou-se refrigerado.
 - solução B: preparada pela dissolução de 81,1 g de MgCl_2 em 1 L de água destilada. Em seguida esta foi esterilizada e armazenada sob refrigeração.
- **Solução de n,n-dietil-p-fenilenodiamina (DPD):** A solução de DPD (ALDRICH) foi preparada pela dissolução de 100 mg de DPD em 10 mL de solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 (SYNTH).
- **Solução de peroxidase:** A solução foi preparada pela dissolução de 3,2 mg da enzima em 10 mL de água destilada, sendo armazenada a uma temperatura de -18°C .
- **tri-etilenotetramina (FLUKA)**
- **Neocuproína (ALDRICH)**

- Clorofórmio (SYNTH)
- Metanol (NUCLEAR)
- Nitrato de cobre hidratado (ALDRICH).
- Oxalato de sódio (ALDRICH).
- Hidroxipropilmetilcelulose (ALDRICH).
- Óxido de cobre (II) (LAFAN QUÍMICA FINA).

As concentrações das soluções empregadas na síntese não são apresentadas em função do material estar sob processo de patenteamento.

4.2.2 Síntese do CuO de diferentes áreas superficiais

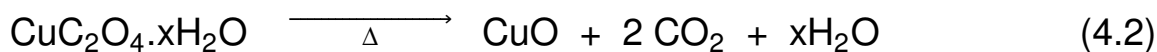
A síntese do CuO foi realizada de acordo com Bandara *et al.* (2005) no Laboratório de Fotônica e Interfaces do Instituto Federal Suíço de Tecnologia (EPFL), localizado em Lusane. Para tal, preparou-se oxalato de cobre pela reação entre oxalato de sódio e nitrato de cobre na presença de hidroxipropilmetilcelulose (HMPC), como mostrado na equação 4.1.



O HMPC foi utilizado durante a síntese para auxiliar na geração de partículas cúbicas de CuO e reduzir o tamanho dos cristalitos visando um aumento da área superficial e de porosidade em nanoescala. (Bandara *et al.*, 2005; Mohammadi & Fray, 2007; Mohammadi *et al.*, 2007). Jongen *et al.* (2000a) reportou que o polímero HMPC interage com o oxalato de cobre nos três estágios da precipitação: nucleação, crescimento cristalino e agregação de partículas de nanocristalitos.

O oxalato gerado foi submetido à análise termogravimétrica sob fluxo de ar a 200 mL h⁻¹ usando um equipamento METTLER TA 4000 visando obter as condições necessárias para a geração de CuO com área superficial

específica superior a $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, de acordo com a equação 4.2.



O oxalato de cobre sintetizado foi decomposto em um forno tubular (SORVALL-HERAUS), sendo aquecido inicialmente em uma rápida rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $200 \text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar a água adsorvida no $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sob fluxo de ar a 20 mL min^{-1} . O aquecimento foi mantido de forma mais branda entre 200 a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ onde ocorreu uma perda moderada de água, sendo a maior perda de massa a $250 \text{ }^\circ\text{C}$, provavelmente pela decomposição do oxalato de cobre, e em seguida, a $270 \text{ }^\circ\text{C}$ para acelerar a formação de cristais cúbicos de CuO (Jongen *et al.*, 2000b). As condições de aquecimento empregadas são ilustradas na Figura 4.4.

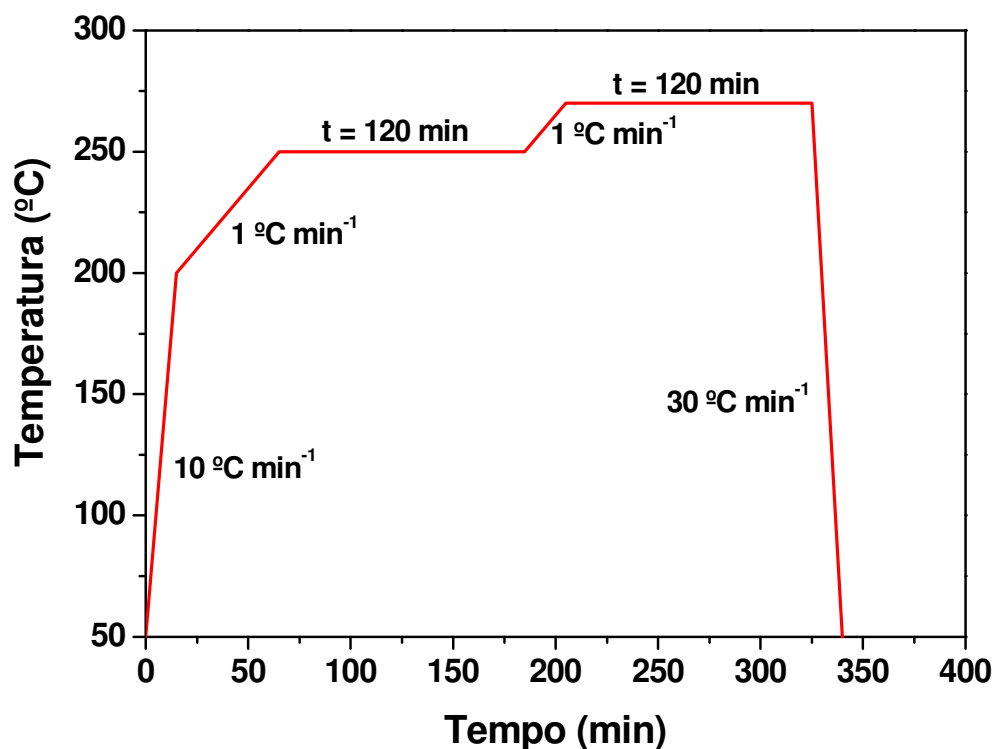


Figura 4.4 – Condições de aquecimento empregadas em um forno tubular sob fluxo de Ar durante a síntese do CuO de alta área superficial a partir da decomposição térmica de oxalato de cobre.

Apesar do controle do processo, em diferentes sínteses obtiveram-se sólidos de áreas superficiais distintas, sendo os óxidos com as áreas de 6,8; 40, 50 e 77 m² g⁻¹ escolhidos para serem avaliados neste trabalho.

4.2.3 Caracterização

Os óxidos de cobre sintetizados foram caracterizados utilizando-se as seguintes técnicas:

- (a) Difratometria de raios-X (DRX):** Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro SHIMADZU XRD-7000 utilizando-se radiação K α do Cu ($\lambda \approx 0,154$ nm) a 30 kV, corrente de 20 mA e velocidade de varredura de 2° min⁻¹.
- (b) Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR):** Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos do sólido prensado em disco com KBr (ECIBRA) a 1% (m/m) em um espectrofotômetro FTIR PERKIN-ELMER 1600 entre 4000 e 400 cm⁻¹ com uma resolução de 4 cm⁻¹.
- (c) Análise de volume de poros e área superficial:** A área superficial específica foi determinada pelo método Brinier-Emmett-Teller (BET), utilizando-se medidas de adsorção de N₂ a -196 °C em um equipamento MICROMERITICS modelo ASAP 2010. As amostras foram degaseificadas previamente por 12 horas a 150 °C até uma pressão de 10⁻⁴ Pa.
- (d) Microscopia eletrônica de varredura – Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS):** As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360LV operando a 20 kV, equipado com microsonda System SIX da NORAN INSTRUMENTS para análise de energia dispersiva de raios-X (EDS). A amostra em pó foi fixada em fita condutora dupla-face de carbono e

recoberta com uma camada condutora de ouro ou carbono com o auxílio de um metalizador BAL-TEC MD020.

- (e) **Microscopia eletrônica de transmissão (MET):** As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas com um microscópio de transmissão convencional CARL ZEISS modelo CEM 902 operando a 80 kV e equipado com um filtro de energia Castaing-Henry Ottensmeyer na coluna. A amostra foi suspensa em acetona, depositada em uma tela de cobre e posteriormente seca à temperatura de 25 °C.
- (f) **Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS):** Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de fotoelétrons (KRATOS ANALYTICAL) utilizando-se radiação monocromática proporcionada por um ânodo de alumínio (Al K α = 1486,6 eV). A pressão foi mantida em $2,63 \times 10^{-5}$ Pa, sendo a linha C1s do carbono (posicionada em 284,6 eV) usada como referência para correção do efeito de carga.

4.2.4 Ensaios fotocatalíticos

Antes de serem utilizados, os sólidos foram lavados pelo preparo de suspensões com água desionizada, e deixados sob agitação durante 24 h para posterior secagem em estufa (QUIMIS) a 60 °C. Após este processo os sólidos foram novamente triturados. A dificuldade de reprodutibilidade da síntese limitou a quantidade dos fotocatalisadores, não sendo possível a realização de replicatas para todos os experimentos.

Todos os ensaios fotocatalíticos foram realizados utilizando-se radiação em maior parte visível ($\lambda > 360$ nm), proporcionada por um esquema experimental descrito detalhadamente na seção 4.2.4.1.

4.2.4.1 Fonte de radiação visível e configuração dos ensaios

O sistema utilizado como fonte de radiação foi montado de acordo com o seguinte procedimento: retirou-se o envólucro protetor de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 150 W (ECOLUMÉ) e inseriu-se em um tubo de vidro cilíndrico de 2,7 cm de diâmetro, 8 cm de altura e 3 mm de espessura. Este tubo foi adaptado no centro de um recipiente plástico amarelo translúcido (NALGENE) de acordo com o esquema mostrado na Figura 4.5. O tubo de vidro e o plástico foram empregados para filtrar a maior porção da radiação ultravioleta emanada pela lâmpada, permitindo a transmissão de radiação com comprimentos de onda superiores a 360 nm. A Figura 4.6 mostra os espectros de emissão da lâmpada e de absorção do plástico na região UV/Vis, respectivamente.



Figura 4.5 – Aparato experimental usado como fonte de radiação visível para os ensaios fotocatalíticos.

Todo o recipiente amarelo permanecia preenchido com água que era recirculada em um banho ISOTEMP 1006D de modo que a temperatura fosse mantida em aproximadamente 37 °C.

Todos os ensaios foram realizados em erlenmeyers de 125 mL, os quais foram dispostos equidistantes a 6 cm da fonte de radiação, internamente em um banho térmico Banho Maria 100 (FANEM), conforme ilustrado na Figura

4.7. O fluxo radiante integral que atingia cada erlenmeyer foi medido com um radiômetro NEWPORT 1830-C, obtendo-se o valor de $29,2 \text{ mW cm}^{-2}$. Medidas para os λ de 254 nm (UV-C) e 365 nm (UV-A) foram realizadas com radiômetros COLE-PARMER 9811 SERIES, obtendo-se os valores de 0,040 e 0,050 mW cm^{-2} respectivamente.

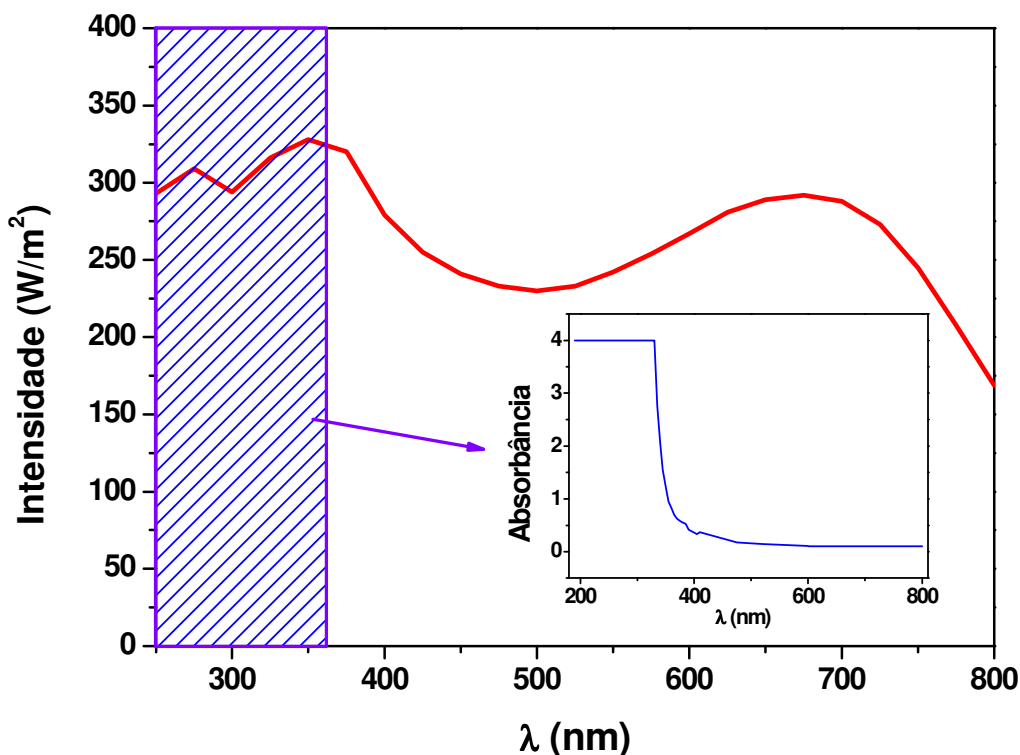


Figura 4.6 – Espectro de emissão da lâmpada de vapor de Hg utilizada (região do UV-Vis). A parte rachurada representa à faixa de radiação UV absorvida pelo recipiente amarelo. O gráfico menor apresenta o espectro de absorção deste recipiente.

4.2.4.2 Ensaio preliminar de avaliação da atividade fotocatalítica

Antes de se iniciarem os experimentos de avaliação da atividade biocida, realizou-se um ensaio preliminar para verificar a atividade fotocatalítica do CuO na degradação de compostos orgânicos usando radiação visível. Em

erlenmeyers de 125 mL, foram pesados 1 mg de CuO com $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área superficial, e adicionados 40 mL de soluções-modelo $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ de Orange II ou azul de metileno (MERCK). As fórmulas estruturais dos compostos são apresentadas na Figura 4.8.

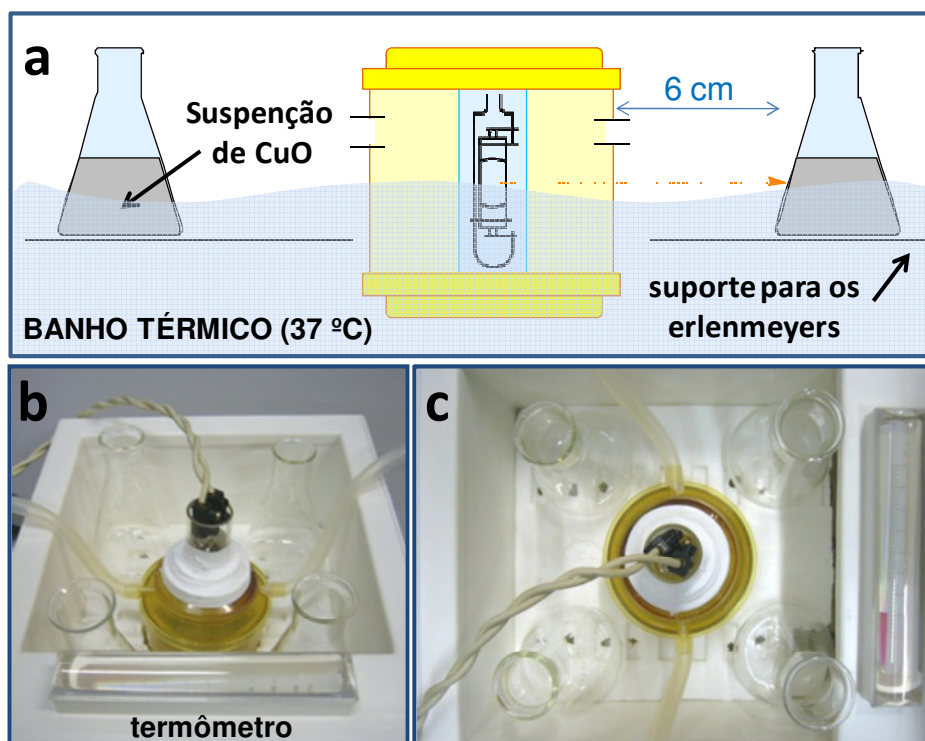


Figura 4.7 – (a) Esquema da configuração, (b) vista lateral e (c) vista superior do aparato usado nos experimentos de avaliação da atividade fotocatalítica do CuO.

As suspensões foram irradiadas por 11 horas, sendo a absorvância destas acompanhada em um espectrofotômetro UV/VIS JENWAY 6405, no comprimento de onda de 476 nm para as soluções de Orange II e 665 nm para o azul de metileno. Também foram determinadas as concentrações de carbono orgânico total (COT) das soluções usando-se um analisador de carbono orgânico total TOC V-CPN (SHIMADZU).

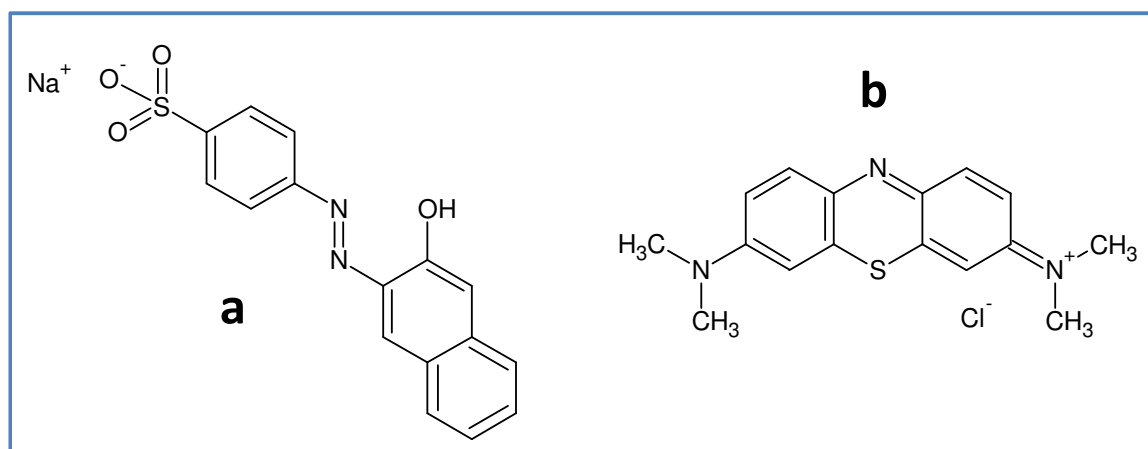


Figura 4.8 – Estruturas químicas dos compostos-modelo utilizados:
(a) Orange II e (b) azul de metileno.

4.2.4.3 Avaliação da atividade biocida dos ensaios realizados

Antes de iniciarem-se os ensaios, todos os materiais e as vidrarias utilizadas nos experimentos com bactérias foram vedados com algodão hidrofóbico e esterilizados previamente em autoclave.

Placas de Petri plásticas foram preparadas com meio de cultura sólido *Plate Count Agar* (PCA) específico para quantificação de colônias de bactérias. Para isso, dissolveu-se 17,5 g de meio PCA para cada litro de água destilada, o qual foi aquecido até a ebulição em microondas e posteriormente esterilizado em autoclave. Em seguida, em uma câmara de fluxo laminar VLFS-12 (VECO) depositou-se aproximadamente 15 mL de meio em placas de Petri plásticas e estéreis de dimensões 90 x 15 mm. Estas foram deixadas em repouso até que o meio endurecesse e, em seguida, foram armazenadas invertidas sob refrigeração até o máximo 30 dias. Frascos contendo 90 ou 99 mL de água de diluição também foram esterilizados e armazenados refrigerados até o máximo de 30 dias.

Na avaliação da atividade biocida utilizou-se a bactéria *Escherichia coli* – CCT 1457 (FUNDAÇÃO TROPICAL/CAMPINAS) como microrganismo-

modelo. No dia anterior a cada ensaio, um estoque bacteriano foi preparado em capela de fluxo laminar, inoculando-se três alças de platina (2,0 mm de diâmetro) retiradas do meio Agar Nutriente original em 70 mL do MCM. O tempo de incubação foi de 15 ± 1 h em banho térmico a 37 °C.

Os ensaios foram realizados empregando-se populações iniciais de bactérias entre 10^6 a 10^7 unidades formadoras de colônias (UFC) mL⁻¹ em meio MCM. Esta faixa de concentração foi padronizada adicionando-se alíquotas do inóculo-estoque nos erlenmeyers contendo previamente 40 mL de MCM, até que a absorvância da suspensão atingisse 0,05 quando medida em 550 nm usando-se espectrofotômetro JENWAY 6405, segundo a escala de McFarland que correlaciona a população microbiana com a turbidez da suspensão (Murray *et al.*, 1995; Guedes, 2009). Após este procedimento, utilizou-se o mesmo volume de alíquota em erlenmeyers contendo 40 mL de MCM e óxido de cobre comercial (LAFAN QUÍMICA FINA) ou sintetizado ($6,8$ a 77 mg g⁻¹) na concentração desejada.

Alíquotas de 1 ou 10 mL foram retiradas dos erlenmeyers em tempos pré-determinados para diluição de 100 ou 10 vezes em frascos contendo 99 ou 90 mL de água de diluição, respectivamente. Como era difícil a previsão dos resultados dos ensaios, realizavam-se diluições variando da ordem de 1 a 10^5 vezes, das quais eram pipetados 400 µL e plaqueados em meio Plate Count Agar (PCA, ACUMEDIA) usando-se alça espalhadora de Drigalsky em atmosfera inerte microbiologicamente proporcionada pela chama de um bico de Bunsen. As placas foram incubadas por 24 h a 37 °C para contagem posterior das colônias.

Toda a manipulação dos materiais foi realizada de forma asséptica flambando-se as extremidades das vidrarias e frascos antes e após a realização de cada procedimento. As alças empregadas (platina e Drigalsky) também foram mergulhadas em álcool 70 % (v/v) e inflamadas antes e após cada inoculação, aguardando-se um tempo de 20 s para resfriamento das mesmas antes do próximo uso.

4.2.4.4 Ensaio biocida empregando-se CuO de diferentes áreas superficiais

Avaliou-se a influência da área superficial do CuO na atividade biocida, irradiando-se os erlenmeyers contendo suspensões 1 g L^{-1} de óxidos de cobre comercial; 6,8; 40; 50 e $77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ensaios controle foram realizados com um erlenmeyer sem CuO iluminado e com CuO $77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ não iluminado. Em função da pouca disponibilidade de amostra não se realizou o controle no escuro com os demais óxidos, assumindo-se que uma possível atividade seria menor para os óxidos de menor área superficial.

4.2.4.5 Ensaio biocida empregando-se diferentes intensidades de radiação

Variou-se a intensidade da radiação visível utilizada, de 2,4 a $14,7 \text{ mW cm}^{-2}$, envolvendo-se o recipiente amarelo com telas metálicas de diferentes malhas (Figura 4.9) e procedendo-se o experimento com óxido de cobre $77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a 1 g L^{-1} .

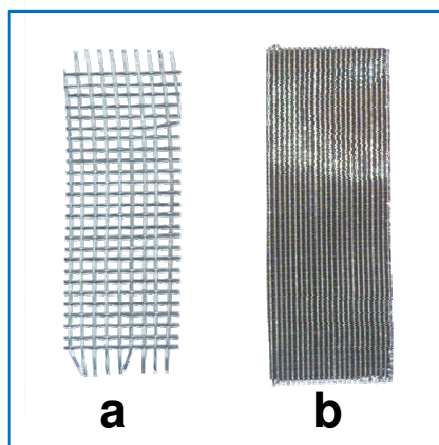


Figura 4.9 – Amostra das telas de aço inox de diferentes malhas utilizadas, as quais promoviam a redução da intensidade da radiação inicial em: (a) $2\times$ ($14,7 \text{ mW cm}^{-2}$) e (b) $12\times$ ($2,4 \text{ mW cm}^{-2}$).

4.2.4.6 Ensaio biocida empregando-se diferentes doses de radiação

Neste experimento irradiou-se uma suspensão de CuO $77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (1 g L^{-1}) durante 90 min e outra suspensão idêntica por 120 min, acompanhando-se o número de colônias após a interrupção da irradiação (até 8 h) com o objetivo de verificar-se o efeito biocida pós-irradiação.

4.2.4.7 Ensaio biocida empregando-se diferentes concentrações de CuO $77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

Avaliou-se a influência da concentração de CuO $77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ na atividade biocida, irradiando-se suspensões nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e $2,0 \text{ g L}^{-1}$.

4.2.4.8 Determinação da concentração de íons Cu^+ durante os ensaios fotocatalíticos

Realizou-se um novo experimento empregando-se CuO $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a 1 g L^{-1} irradiado e no escuro, em tempos pré-determinados, onde alíquotas de 10 mL foram retiradas de cada erlenmeyer, adicionados 2 mL de neocuproína (ALDRICH) para em seguida extrair-se o complexo formado utilizando-se 2 mL de clorofórmio (SYNTH) em uma extração líquido-líquido com funis de separação. O extrato foi transferido para um balão volumétrico de 5 mL, completando-se com metanol (NUCLEAR). A absorvância do extrato foi analisada com um espectrofotômetro em 457 nm e comparada contra uma curva de calibração (SMWW, 1995).

O método da neocuproína permite determinar o Cu total, pois a neocuproína forma um complexo com íons Cu^+ em meio neutro ou ligeiramente

ácido na relação de 2 mols de neocuproína para cada mol de íon Cu^+ . No método, antes da adição do agente complexante, todo o Cu^{2+} presente no meio é reduzido a Cu^+ pela adição do agente redutor cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$), sendo só então a neocuproína adicionada, extraíndo-se o complexo Cu^+ -neocuproína em clorofórmio/metanol para posterior análise. Deste modo, a especiação entre Cu^+ e Cu^{2+} no experimento em questão foi realizada sem o tratamento com $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$, sendo todas as demais etapas realizadas normalmente. Desta forma assumia-se que somente o Cu^+ era complexado e extraído na fase orgânica.

4.2.4.9 Determinação da concentração de H_2O_2 durante os ensaios fotocatalíticos

Realizou-se novamente um experimento empregando-se CuO $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a 1 g L^{-1} irradiado e no escuro, e em tempos pré-determinados, retiraram-se alíquotas de 10 mL de cada erlenmeyer, as quais eram filtradas em filtros de $0,20 \text{ }\mu\text{m}$. Em seguida, adicionava-se $20 \text{ }\mu\text{L}$ de tri-etilenotetramina (trien, FLUKA) para complexar íons Cu^{2+} que são interferentes na análise, $25 \text{ }\mu\text{L}$ de solução de DPD e $25 \text{ }\mu\text{L}$ da solução de peroxidase (Grassi, 1994; Kosaka *et al.*, 1998). A solução foi transferida para uma cubeta de vidro com caminho óptico de 5 cm, e a absorvância medida em 551 nm em espectrofotômetro após 5 min da adição da peroxidase, sendo os resultados comparados contra uma curva de calibração (Barder *et al.*, 1988).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O CuO é um dos óxidos menos avaliados como fotocatalisador, principalmente quando o objetivo é a descontaminação de efluentes. Deste modo, buscou-se investigar o papel da área superficial deste sólido em diferentes condições fotocatalíticas, uma vez que os óxidos de cobre comerciais apresentam valores de área superficial específica pouco expressivos, variando de 0,3 a 2,0 m² g⁻¹ (Bandara *et al.*, 2005; Paschoalino *et al.*, 2009).

O preparo do CuO mostrou-se altamente sensível a qualquer variação nas condições de reação, uma vez que a cada síntese realizada obtiveram-se sólidos com diferentes áreas superficiais, variando de 6,8 a 77 m² g⁻¹. Essa falta de reprodutibilidade restringiu a quantidade de amostras de CuO disponíveis para se realizarem os ensaios fotocatalíticos em replicata, assim como limitou o processo de caracterização. Desta forma, o uso de óxidos de maior área foi priorizado para a aplicação nos ensaios fotocatalíticos, sendo os sólidos restantes empregados nas demais caracterizações.

4.3.1 Caracterização

4.3.1.1 Microestrutura, tamanho de partículas e composição elemental superficial

As micrografias obtidas por MEV mostraram que as partículas do sólido sintetizado apresentaram formatos cúbicos e esféricos com diâmetros variando de 1 a 2 µm, como mostra a Figura 4.10. Os cubos apresentaram faces praticamente lisas enquanto que as esferas possuíam alta rugosidade, o que provavelmente foi um fator importante no aumento da área superficial do CuO.

A composição elemental destas partículas foi analisada por EDS indicando que apesar da diferença morfológica, ambas apresentavam

praticamente a mesma composição química elementar, como mostrado no espectro da Figura 4.11.

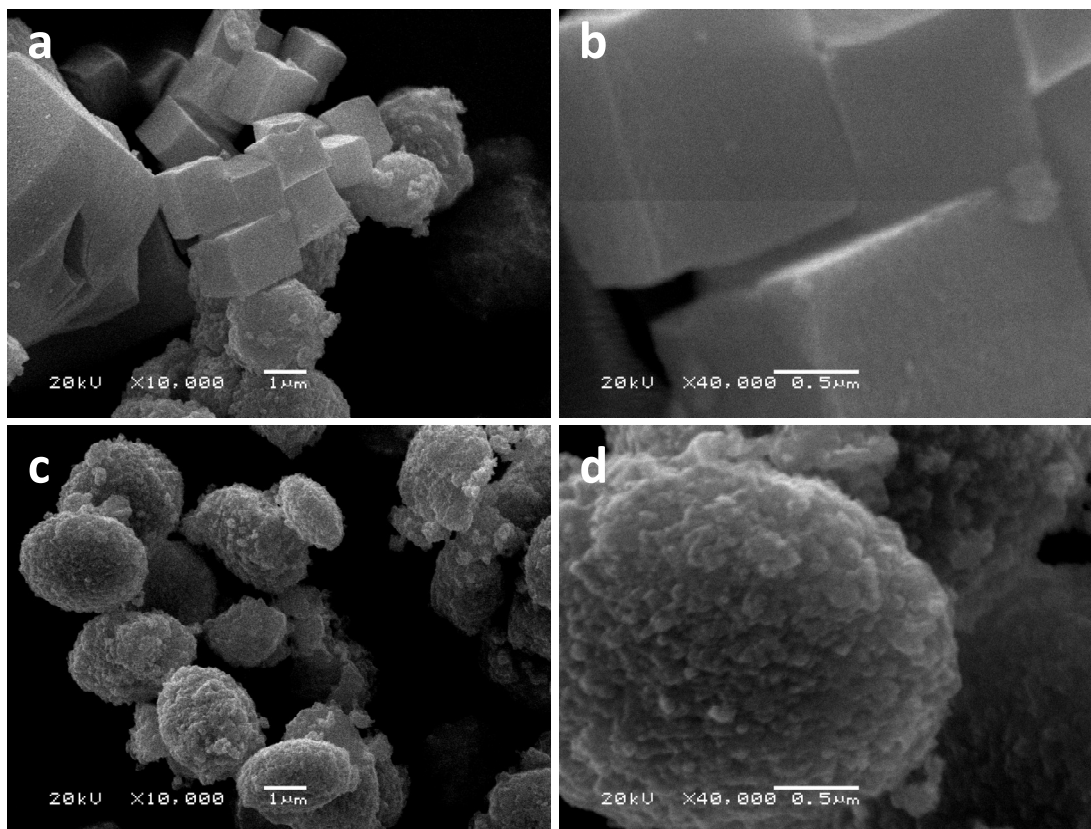


Figura 4.10 – Micrografias obtidas por MEV do CuO de $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, onde predominam: (a,b) partículas cúbicas e esféricas (c,d) ampliadas em 10.000x e 40.000x, respectivamente.

Na Figura 4.12 são apresentadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, as quais indicaram a presença de partículas cristalizadas na forma de nanoagulhas e nanobastões, com grande tendência de aglomeração. O processo de decantação das partículas durante o preparo da amostra foi bastante incomum, pois pareceu ocorrer por caminhos preferenciais na suspensão.

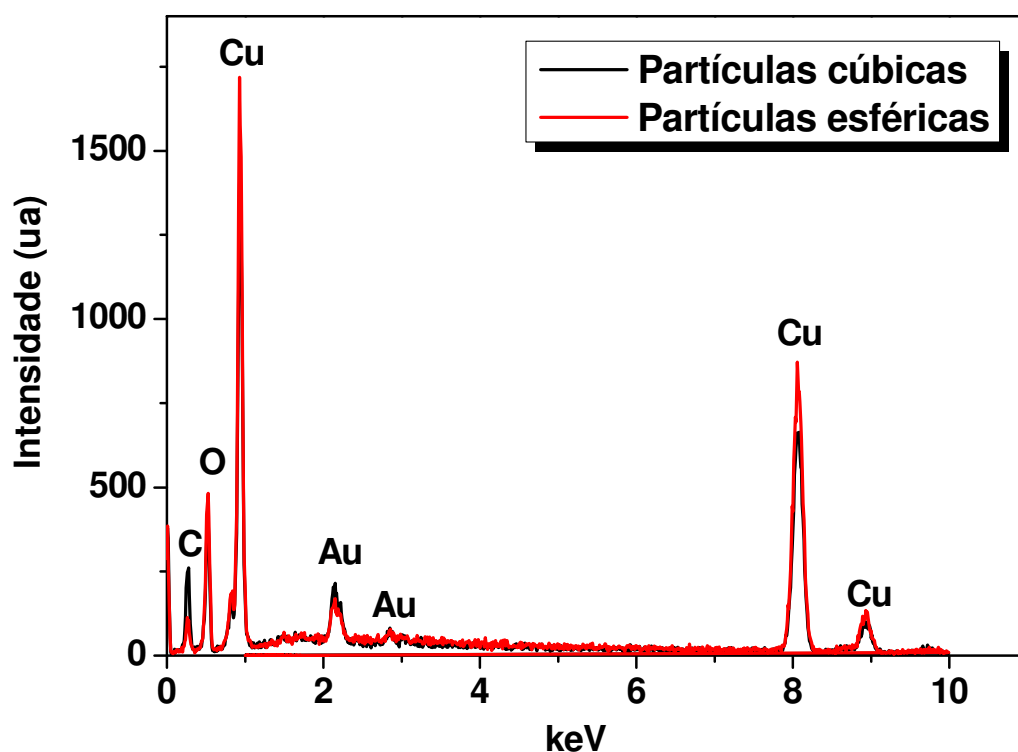


Figura 4.11 – Espectro de fluorescência por energia dispersiva de raios-X (EDS) do CuO $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

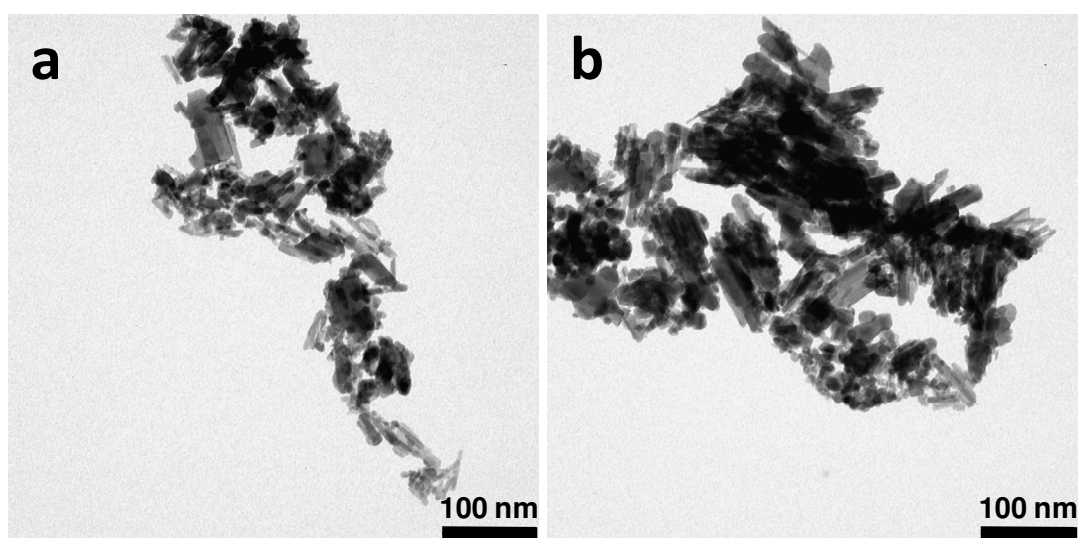


Figura 4.12 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do CuO de $6,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

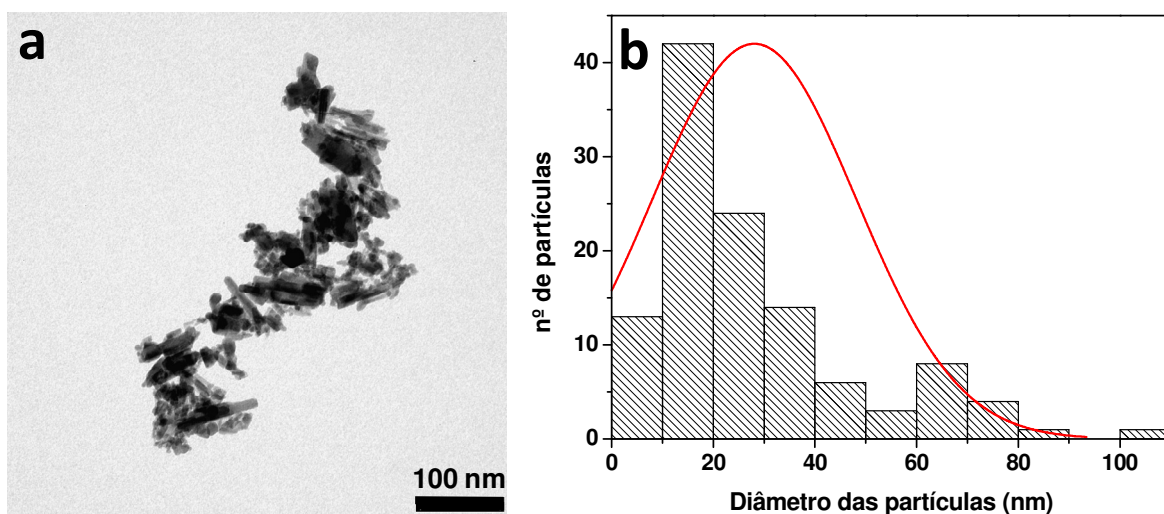


Figura 4.13 – (a) Imagem obtida por MET e respectivo **(b)** histograma de distribuição dos tamanhos de partícula do CuO de $6,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Análises por XPS foram realizadas no CuO de $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ antes e após os experimentos fotocatalíticos. A concentração atômica superficial obtida para o material recém sintetizado e logo após o contato (no escuro) com a suspensão bacteriana é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição atômica (%) das superfícies dos sólidos obtida por XPS para os elementos Cu, O, C, Na, K, P e S.

Material	Cu	O	C	Na	K	P	S
CuO $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ recém sintetizado	24,0	33,0	43,0	-	-	-	-
CuO $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ após 30 s de contato (no escuro) com a suspensão de <i>E. Coli</i> em MCM	0,9	36,9	42,8	3,0	9,4	6,1	0,8

O princípio da espectroscopia XPS consiste na aceleração de um feixe de elétrons a uma dada energia sobre o material causando a ionização dos átomos presentes pela liberação de um dos elétrons (denominado fotoelétron) de um dos níveis energéticos mais elevados. Como nesta situação o átomo encontra-se instável, ocorre a transferência de um elétron de um nível de

energia inferior para a lacuna inicialmente deixada pelo fotoelétron liberado e para completar o balanço energético do processo ocorre a liberação de um fóton de energia $h\nu$ ou de um elétron Auger (Medeiros, 2009).

Os experimentos usando XPS fornecem informações sobre as camadas mais externas do CuO em uma faixa de 5 a 7 nm. Estas camadas são muito importantes para o entendimento das propriedades catalíticas do material, normalmente apresentando composição química distinta do interior do sólido. Logo que o CuO entrou em contato com a suspensão de bactérias, observou-se uma redução do sinal do Cu, a qual pode ser atribuída a uma provável adsorção de bactérias na superfície das partículas, assim como a presença de Na, K, P e S é proveniente do MCM utilizado na suspensão bacteriana.

O espectro de XPS apresentado na Figura 4.14A mostra que a superfície de CuO recém preparado contém principalmente CuO, com pequenas quantidades de CuCO_3 e Cu(OH)_2 , já que linhas características de Cu^{2+} paramagnético e de C e O (não mostrada na Figura) estão presentes.

Após o contato do fotocatalisador com a suspensão bacteriana tamponada, algumas alterações podem ser observadas nos espectros, indicando que a superfície do CuO muda seu estado de oxidação quase que completamente de Cu^{2+} para Cu^+ . A decomposição das linhas Cu $2p_{3/2}$ revela que a camada mais externa do sólido transforma-se em 80% de Cu_2O , restando somente 20% de CuO. A evidência para esta observação é o deslocamento das linhas Cu $2p_{3/2}$ e Cu $2p_{1/2}$ posicionadas inicialmente em 933,7 e 953,6 eV para 932,6 e 952,6 eV, respectivamente para os catalisadores que tiveram contato com a suspensão bacteriana. Outro indicativo da transformação da superfície de CuO para Cu_2O é o desaparecimento concomitante das linhas-satélite do Cu^{2+} em 942,3 e 962,2 eV. Portanto, a superfície do catalisador parece ter sofrido redução imediatamente após o contato com bactérias e permanecendo nesta forma durante as 4 horas de reação.

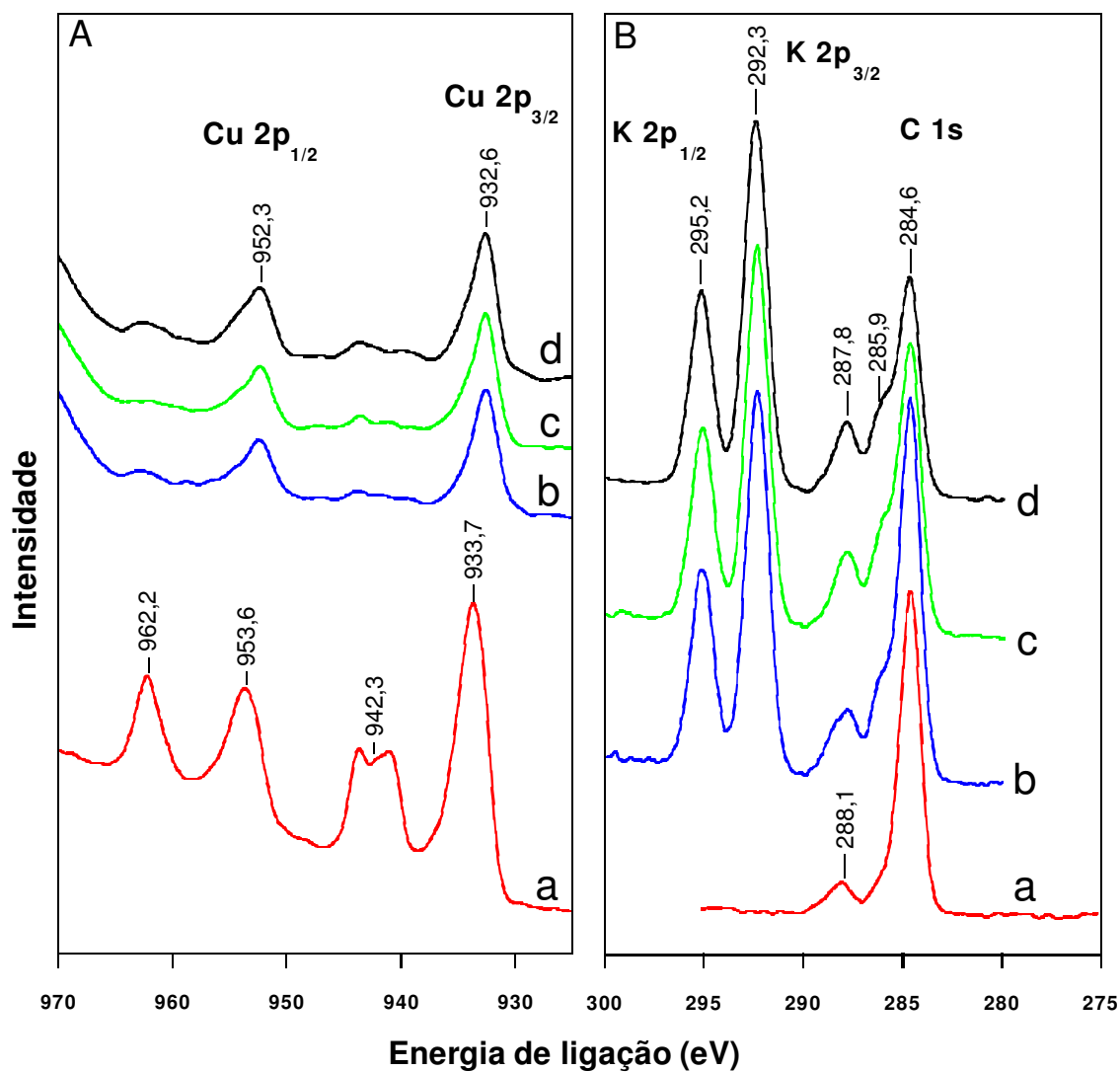


Figura 4.14 – Espectros obtidos por XPS mostrando as linhas (A) 2p do cobre e (B) 2p do potássio e 1s do carbono para o CuO de $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ nas condições: (a) recém preparado, e após diferentes tempos de contato com a suspensão bacteriana; (b) imediatamente após o contato, (c) após 1 h, (d) após 4 h.

Na Figura 4.14B pode-se observar que quando irradiado, ocorre uma diminuição da intensidade da linha C 1s de acordo com o aumento do tempo de irradiação, enquanto que os sinais correspondentes aos elementos contidos no MCM não sofreram decréscimo. Este fato sugere a degradação da matéria orgânica pela atividade fotocatalítica do CuO , a qual será descrita detalhadamente na seção 4.3.2.

4.3.1.2 Cristalinidade e estudo vibracional

A análise por DRX mostrou que o material se encontrava misto com relação aos tipos de óxido de cobre, tenorita (CuO) e cuprita (Cu₂O), uma vez que difrações características de ambas as fases estão presentes no difratograma apresentado na Figura 4.15 (Ramirez-Ortiz *et al.*, 2001; Oral *et al.*, 2004). O tamanho médio dos cristalitos em nm (L) foi estimado em 13 a 15 nm usando a equação de Debye-Scherrer:

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (4.3)$$

onde $k = 0,9$; $\lambda = 1,5418$ para radiação Cu K α ; B é o alargamento da difração mais intensa e θ é o ângulo em que ocorreu esta difração (Keshmiri *et al.*, 2004; Trung *et al.*, 2004).

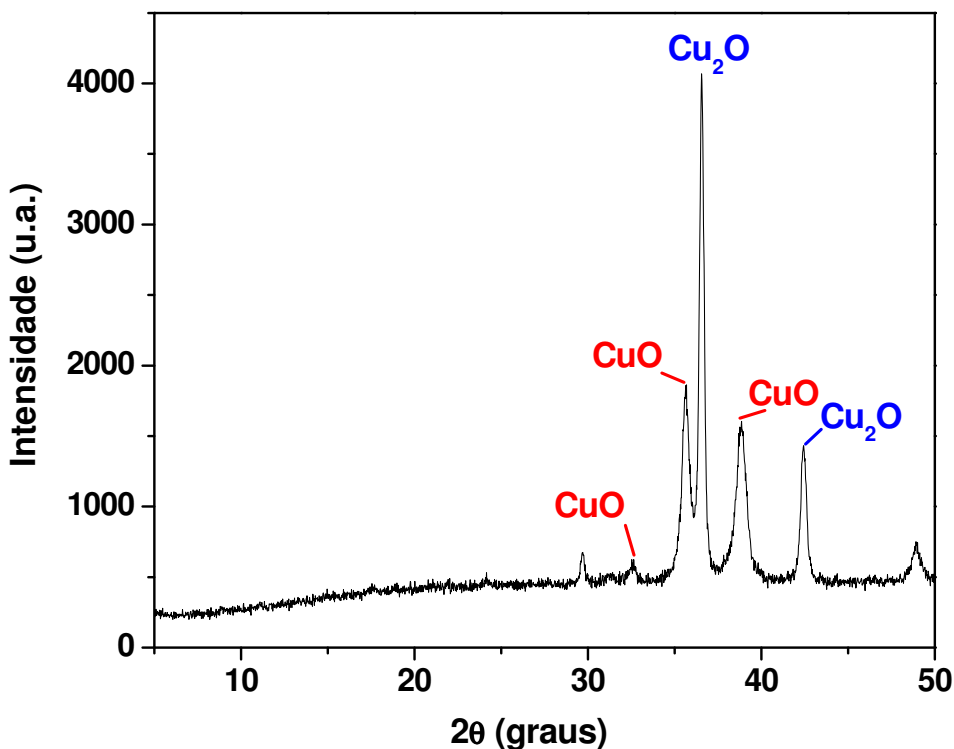


Figura 4.15 – Difratograma de raios-X do sólido utilizado destacando-se os picos em 32,6°; 35,6° e 38,7° referentes ao CuO e 36,4° e 42,3° referentes ao Cu₂O.

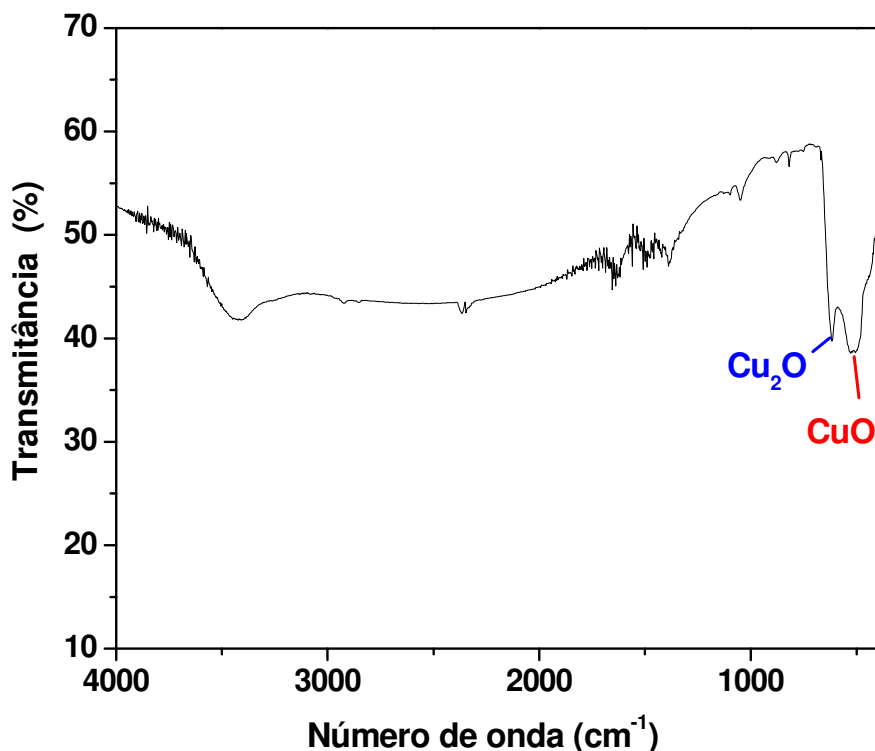


Figura 4.16 – Espectro de FTIR do sólido utilizado destacando-se as vibrações características do CuO e do Cu₂O.

O espectro FTIR mostrado na Figura 4.16 confirma a composição mista do óxido de cobre, uma vez que se observa uma banda de 480-530 cm⁻¹ característica do CuO e outra em 615 cm⁻¹ considerada específica para o Cu₂O (Papadimitropoulos *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2009). As demais bandas podem ser atribuídas à contaminação do material durante a análise.

4.3.2 Ensaios fotocatalíticos

4.3.2.1 Atividade fotocatalítica do CuO

Com o objetivo de se avaliar preliminarmente a atividade fotocatalítica do CuO utilizando radiação visível, empregou-se 1 g L⁻¹ do CuO de menor área superficial (6,8 m² g⁻¹), avaliando-se a degradação do corante catiônico azul de metileno e do aniônico Orange II. Os experimentos

fotocatalíticos mostraram que ambas as substâncias sofreram degradação, sendo o processo mais eficiente para o Orange II, conforme mostrado na Figura 4.17.

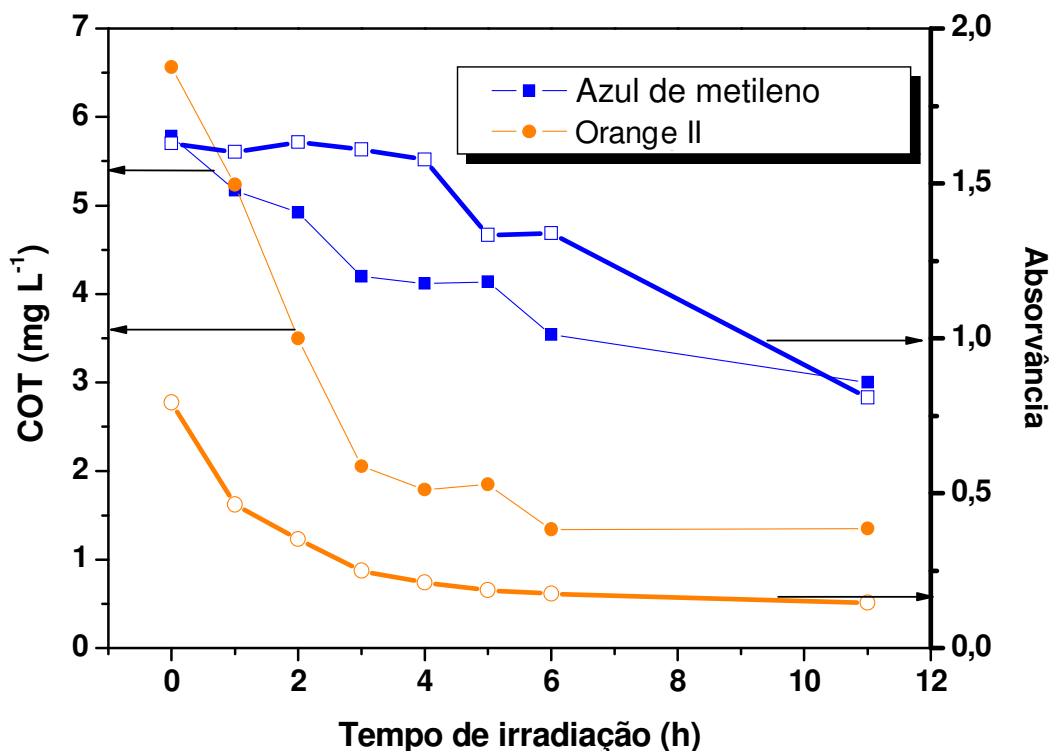


Figura 4.17 - Mineralização (pontos preenchidos) de azul de metileno (quadrados) e Orange II (círculos) usando radiação visível. Medidas de absorvância (pontos abertos) de azul de metileno em 665 nm e Orange II em 476 nm.

4.3.2.2 Atividade biocida do CuO de alta área superficial

Confirmada a atividade fotocatalítica com os compostos-modelo, partiu-se do princípio que se o processo é capaz de degradar matéria orgânica, também pode destruir microrganismos, iniciando-se deste modo os testes de atividade biocida com os óxidos de cobre de 6,8; 40, 50 e 77 m² g⁻¹ comparando-os também com o CuO comercial (0,4 m² g⁻¹).

Os controles no escuro, mostrados na Figura 4.18, indicaram que o CuO de alta área superficial por si só apresentou atividade biocida, porém sendo necessário um tempo de contato quatro vezes superior ao do processo fotocatalítico (Figura 4. 19) para obter a mesma eficiência. Na ausência de CuO, as bactérias continuaram a se multiplicar devido aos nutrientes do MCM e à temperatura de 37 °C mantida pelo banho térmico.

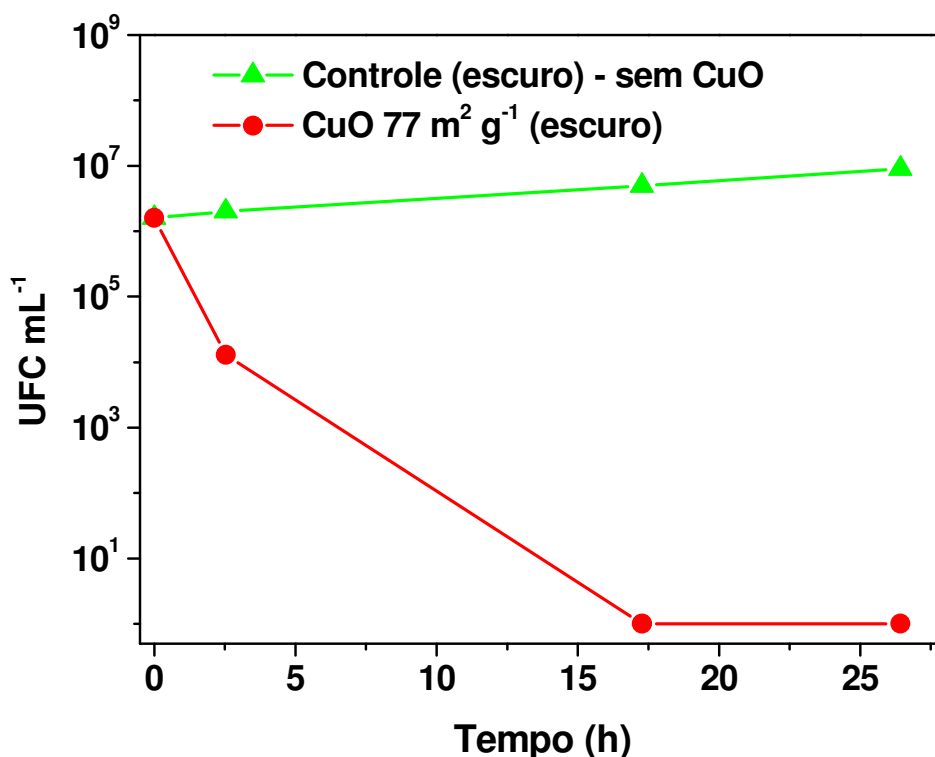


Figura 4.18 - Unidades formadoras de colônias (UFC) mL⁻¹ de *E. coli* obtidas em placas de Petri inoculadas com alíquotas das suspensões utilizadas sem e com CuO 77 m² g⁻¹ (1 g L⁻¹) não irradiadas (escuro).

Os experimentos fotocatalíticos (Figura 4.19) mostraram que o CuO comercial e o de área 6,8 m² g⁻¹ inibiram o crescimento bacteriano mantendo a concentração em torno de 10⁶ UFC mL⁻¹, enquanto que o CuO de maior área (77 m² g⁻¹) inativou completamente as bactérias após 4 horas de ensaio. Já o controle de fotólise mostrou que a radiação visível não promoveu efeito na inativação das bactérias, permitindo que estas se multiplicassem e

alcançassem uma população em torno de 10^8 UFC mL⁻¹.

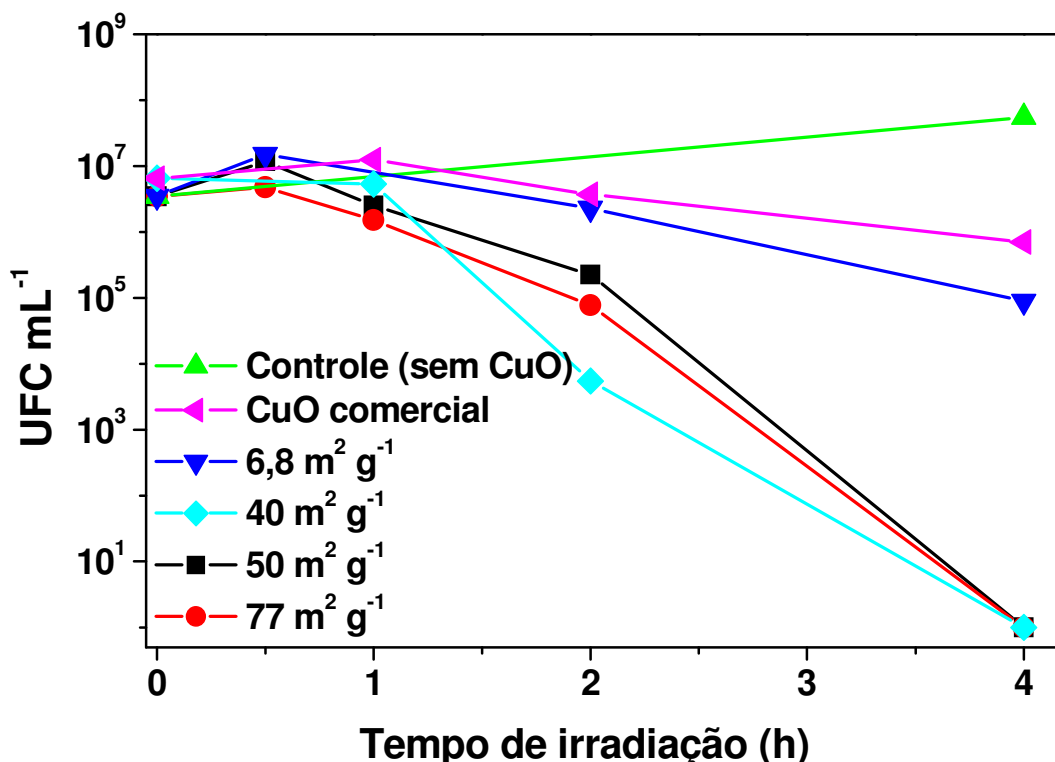


Figura 4.19 - UFC mL⁻¹ de *E. coli* obtidas em placas de Petri inoculadas com alíquotas das suspensões utilizadas (1 g L⁻¹ de CuO) nos processos fotocatalíticos usando sólidos de diferentes áreas superficiais e radiação visível.

A Figura 4.20 mostra o efeito da variação da concentração de CuO na atividade fotocatalítica biocida, onde se verificou que o aumento da concentração tornou o processo mais eficiente, não sendo possível a detecção de colônias após 1 ou 2 h de experimento para as maiores concentrações. Nos experimentos com as concentrações de 1,5 e 2,0 g L⁻¹ ocorre uma inversão na eficiência, que pode ser explicada pela absorção da maior parte da radiação pelos sólidos suspensos mais próximos à parede do erlenmeyer, prejudicando as reações fotocatalíticas no seio da suspensão. As concentrações de 0,1; 0,5 e 1,0 g L⁻¹ alcançaram a mesma eficiência de desinfecção após 4 horas de irradiação, inferindo que quantidades inferiores de óxido poderiam ser utilizadas para obtenção de resultados similares de eficiência.

Nestes experimentos pôde-se comprovar que a fonte de radiação empregada não ocasionou nenhuma atividade biocida na ausência do CuO , uma vez que a população microbiana continuou a crescer nos erlenmeyers-controle (sem CuO) devido às condições ideais de temperatura e nutricionais proporcionadas pelo MCM. Deste modo, ratificou-se o efeito deletério causado principalmente pelo processo fotocatalítico, uma vez que a ação biocida no escuro ocorreu de forma muito lenta, provavelmente pela lixiviação de íons $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$.

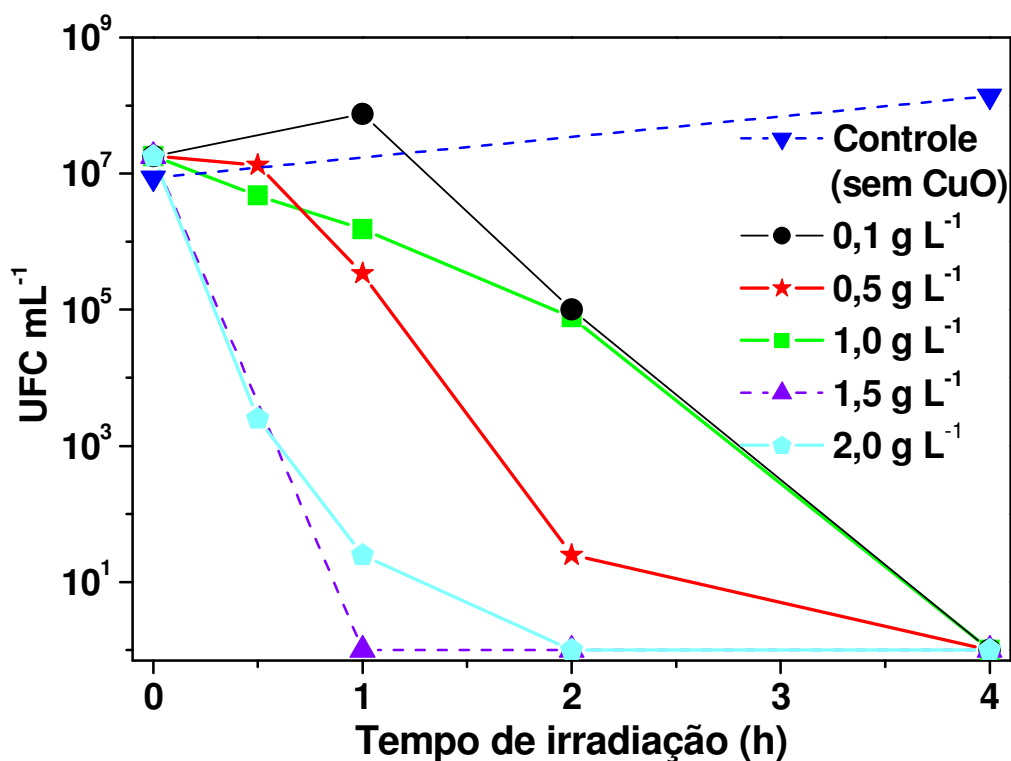


Figura 4.20 – UFC mL^{-1} de *E. coli* obtidas em placas de Petri inoculadas com alíquotas das suspensões utilizadas empregando-se diferentes concentrações de CuO ($77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) irradiadas com radiação visível.

É importante ressaltar que os ensaios de avaliação da atividade biocida foram realizados somente com a bactéria *E. coli* por esta ser um microrganismo-modelo, não sendo possível extrapolar os resultados obtidos para outras classes de microrganismos.

4.3.2.3 Influência da dose de radiação na atividade biocida

A variação da dose de radiação mostrou que mesmo quando a irradiação é interrompida em 120 min, o processo proporcionou eficiência muito similar à do experimento em que a lâmpada não é desligada, indicando que durante este período, radicais foram produzidos em quantidade suficiente para danificar as organelas bacterianas de forma irreversível, impedindo sua replicação ou qualquer mecanismo de recrescimento. A exposição à dose de radiação até 90 min apresentou uma cinética mais lenta, como ilustrado na Figura 4.21.

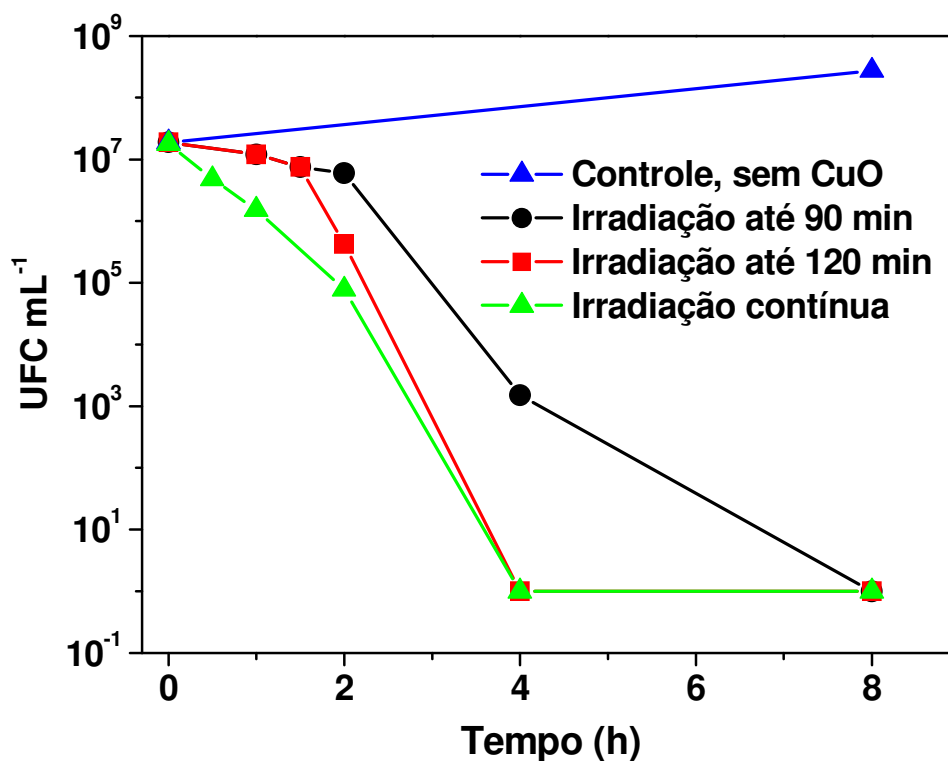


Figura 4.21 - UFC mL⁻¹ de *E. coli* obtidas em placas de Petri inoculadas com alíquotas das suspensões utilizadas (1 g L⁻¹ de CuO 77 m² g⁻¹) sob diferentes doses de radiação.

Ao variarem-se as intensidades da radiação durante os ensaios, observou-se que a cinética da reação utilizando-se radiação de 14,7 mW cm⁻² é

muito similar à da reação tradicional ($29,2 \text{ mW cm}^{-2}$), o que evidencia que seria possível obter resultados similares com lâmpadas menos potentes, ao contrário do que ocorre com uma intensidade muito menor de $2,4 \text{ mW cm}^{-2}$, onde a cinética torna-se muito lenta (Figura 4.22). Assim, dependendo do tempo disponível e da concentração de bactérias, poder-se-ia realizar uma economia energética, alterando-se a intensidade e a dose de radiação empregada.

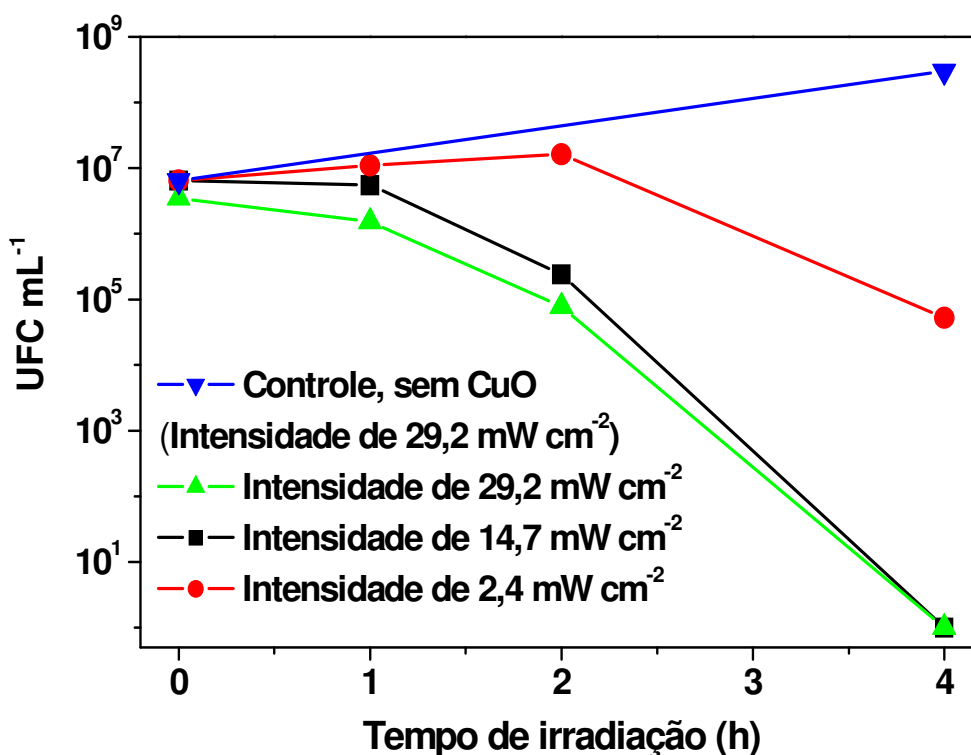


Figura 4.22 - UFC mL^{-1} de *E. coli* obtidas em placas de Petri inoculadas com alíquotas das suspensões utilizadas (1 g L^{-1} de CuO) em diferentes intensidades de radiação.

4.3.2.4 Reações paralelas e mecanismos

A Figura 4.23 apresenta a variação na concentração de Cu^+ durante um experimento fotocatalítico padrão, onde é evidenciado que desde o início do experimento ocorre uma lixiviação de íons Cu^+ , responsáveis parcialmente pela atividade biocida, os quais sofrem uma diminuição da

concentração durante o processo fotocatalítico, provavelmente pela oxidação a Cu^{2+} e/ou retorno do Cu^+ ao retículo cristalino, como já descrito por Chen *et al.* (2005).

Considerando os níveis basais de H_2O_2 encontrados em águas naturais, os quais dificilmente ultrapassam 400 nmol L^{-1} (Petasne & Zika, 1997; Kieber & George, 1995), pode-se dizer que houve geração de peróxido durante o experimento, pois esta variou de $1,5$ a $3,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. No entanto, Cooper e Lean (1989) reportaram que em água de chuva o H_2O_2 pode ser encontrado em níveis maiores, em torno de $30 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, o que sugere que o H_2O_2 gerado não pode ser o principal responsável pela atividade biocida obtida.

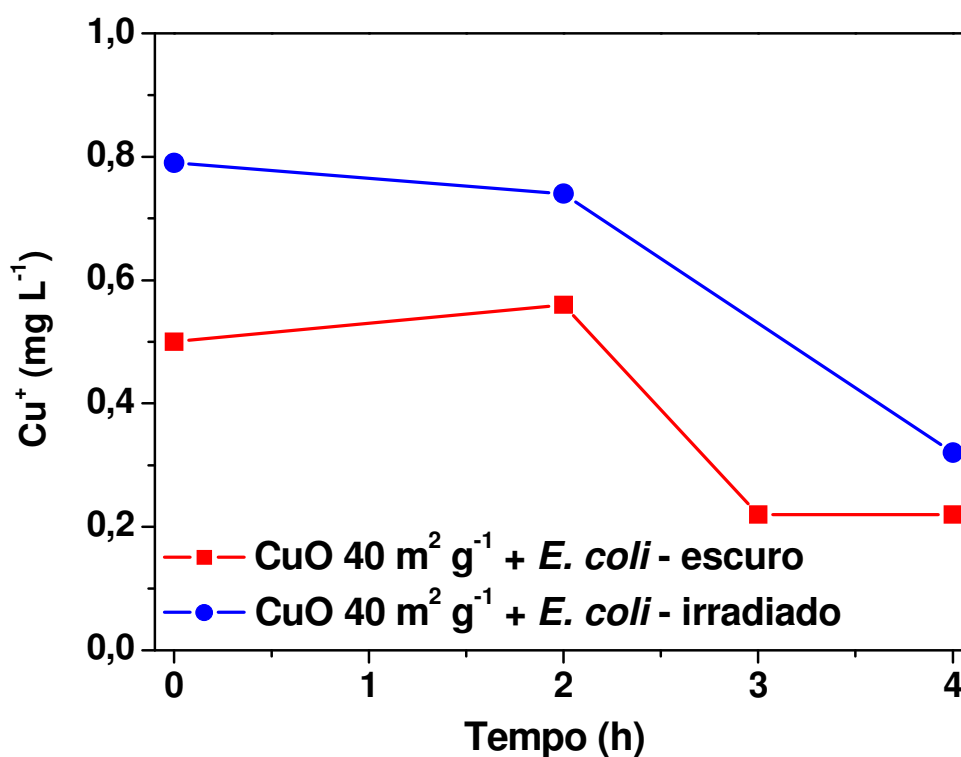


Figura 4.23 - Variação da concentração de Cu^+ durante o experimento irradiado e não irradiado (escuro), em MCM com *E. coli* a 10^7 UFC mL^{-1} .

O fato da concentração de H_2O_2 ser maior nas soluções irradiadas até 1 h pode ser justificado pelo fenômeno de fotoprodução, o qual é catalisado na presença de matéria orgânica, sendo observado comportamento análogo nos

resultados mostrados na Figura 4.24 quando da presença de *E. coli* (Grassi, 1994).

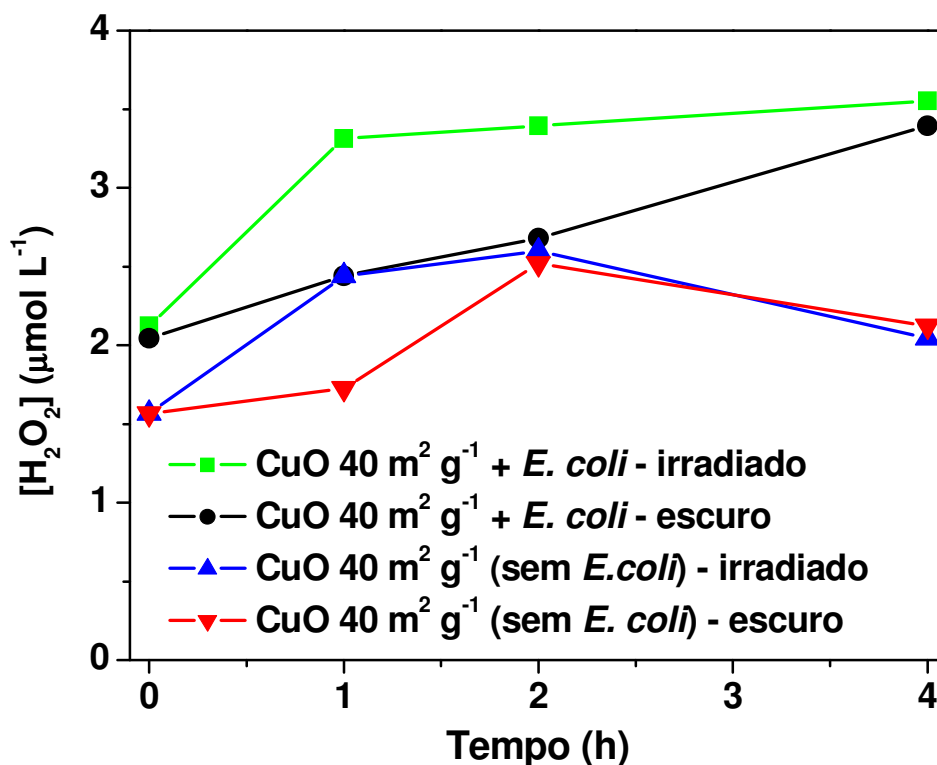
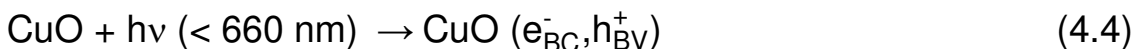


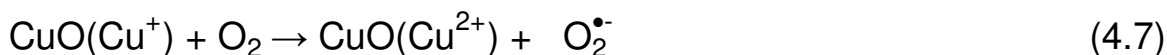
Figura 4.24 - Variação da concentração de H_2O_2 no MCM durante o experimento irradiado e não irradiado com e sem *E. coli* a 10^7 UFC mL⁻¹.

Analisando-se os resultados dos ensaios fotocatalíticos, das análises de XPS e da variação da concentração de H_2O_2 e Cu^+ durante os experimentos, pôde-se propor a ocorrência de algumas reações, cujos mecanismos simplificados são apresentados abaixo. As espécies Cu^+ e Cu^{2+} indicadas entre parênteses representam as reações ocorridas na superfície do óxido.

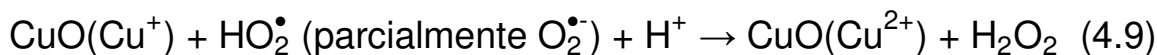
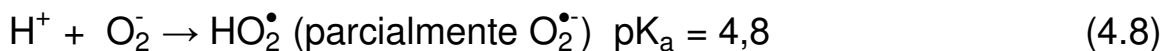
- formação do par elétron/lacuna nas bandas de condução (BC) e de valência (BV):



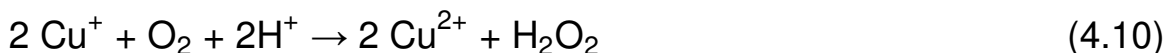
- geração do ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$):



- formação do radical hidroperoxila ($HO_2^{\bullet}$) e do peróxido de hidrogênio:



ou



- formação do radical hidroxila ($\bullet OH$) e peróxido de hidrogênio:



4.4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nos experimentos usando CuO o parâmetro área superficial mostrou importância fundamental, já que os óxidos de maiores áreas proporcionaram eficácia superior. Os resultados comprovaram a eficiência de desinfecção por processo fotocatalítico deste semicondutor, até então pouco explorado. O fato de se utilizar apenas radiação visível em um processo de desinfecção torna-o competitivo frente aos processos de fotólise e/ou fotocatalise usando radiação UV, empregados atualmente para este fim.

As propriedades biocidas sinérgicas devido às características intrínsecas do CuO e os experimentos variando-se a concentração do sólido e a dose de radiação mostraram que é possível otimizar o tempo de irradiação necessário para produzir radicais em concentração suficiente para promover a desinfecção sem permitir recrescimento pós-irradiação, assim como utilizar menores concentrações do sólido que ainda tenham grande eficiência comparada com as concentrações mais elevadas.

A principal desvantagem do uso do CuO de alta área superficial é a grande dificuldade de reprodutibilidade do processo de síntese, sendo ainda necessário uma pesquisa detalhada de novas condições e métodos de controle para impedir a grande discrepância entre as áreas superficiais obtidas para estes materiais. Este fato, aliado às alterações observadas na superfície dos sólidos durante o processo pode limitar o tempo de vida útil ou o reuso do sólido.

Estudos futuros empregando-se óxidos de cobre de alta área superficial trariam grande contribuição se o material fosse suportado em superfícies como tecidos com finalidades bactericidas e/ou cicatrizantes, os quais seriam mais ativos quando irradiados por luz visível.

CAPÍTULO 5

ENSAIOS COM β -Ga₂O₃

5. ENSAIOS COM β -Ga₂O₃

5.1 INTRODUÇÃO

Compostos orgânicos voláteis (COV) monoaromáticos encontrados em combustíveis fósseis, como gasolina, são ricos em compostos aromáticos solúveis em água, tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) (Figura 5.1). Estes compostos atraíram muito a atenção nos últimos anos, uma vez que são considerados uma das mais comuns e sérias ameaças para a qualidade das águas subterrâneas (Baird, 2002). Isto é devido principalmente aos potenciais efeitos tóxicos do benzeno, o qual é considerado um agente carcinogênico, com alta mobilidade nos solos e nas águas subterrâneas (IARC, 1999). Deste modo, uma remoção eficiente dos BTEX do ambiente é altamente desejável, mas ainda é um grande desafio considerando a recalcitrância destas substâncias (Hou *et al.*, 2006; Xue *et al.*, 2008).

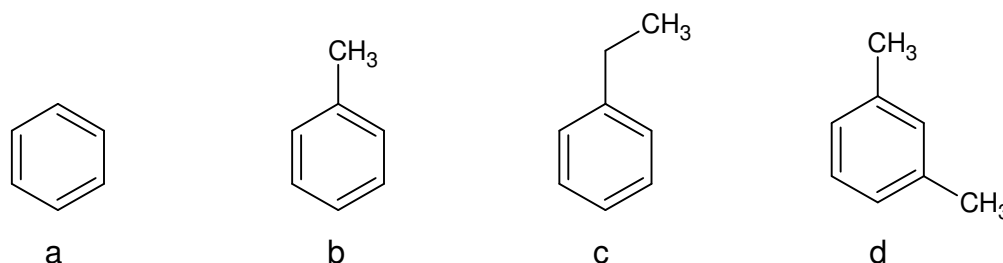


Figura 5.1 – Estruturas químicas dos BTEX:
(a) benzeno, (b) tolueno, (c) etilbenzeno e (d) m-xileno.

A fotocatalise oferece uma rota eficiente para a eliminação de substâncias orgânicas tóxicas, tais como os COV (Desphande *et al.*, 2005). Diversos COV já foram degradados fotocataliticamente utilizando-se o TiO₂ como catalisador, sendo reportado em alguns casos a mineralização dos compostos-alvo. No entanto, grande parte dos trabalhos evidencia que o TiO₂ é frequentemente desativado pelo acúmulo de produtos de degradação

recalcitrantes na superfície do catalisador, principalmente na degradação de compostos aromáticos como o benzeno (Hou *et al.*, 2006; Hou *et al.*, 2007; Xue *et al.*, 2008). Outras desvantagens associadas ao TiO₂ seriam sua pequena área superficial quando comparada com outros óxidos, baixa resistência mecânica e baixa estabilidade da fase anatase à altas temperaturas (Reddy *et al.*, 2001). Sendo assim, é altamente desejável que se desenvolvam alternativas para melhorar a eficiência dos sistemas fotocatalíticos na degradação de compostos aromáticos, como o desenvolvimento de outros fotocatalisadores além-TiO₂ que sejam seletivos ou que não sofram desativação com o reuso da superfície.

Recentemente, alguns óxidos e hidróxidos metálicos com amplo *band gap*, tais como β -Ga₂O₃, In(OH)₃ e InOOH, foram reportados como sendo altamente eficientes na degradação de benzeno sob irradiação UV, além de apresentarem-se extremamente estáveis, não sendo observada desativação mesmo após longos tempos reacionais (Xue *et al.*, 2008).

O Ga₂O₃ aparenta uma atividade catalítica singular em função principalmente de sua química de superfície e suas formas cristalinas, apresentando-se seletivo para catalisar reações de algumas classes de compostos (Areán *et al.*, 2000; Branda *et al.*, 2007). Deste modo, este semicondutor tem sido usado na forma pura ou como dopante de óxidos mais comuns como SnO₂, Al₂O₃ e TiO₂ em catálise tradicional para decomposição térmica de CH₄, NO, CO, e H₂O (Herrmann *et al.*, 1975; Haneda *et al.*, 1999; Ikarashi *et al.*, 2002; Branda *et al.*, 2007; Yuliaty *et al.*, 2008). Também foi empregado em processos como ciclização de hidrocarbonetos e conversão em fase vapor de misturas de fenol e amônia em anilina (Areán *et al.*, 2000). Outras aplicações dos óxidos de gálio ocorrem em dispositivos optoeletrônicos, lasers e detectores ultrasensíveis de gases (He *et al.*, 2006; Kokubum *et al.*, 2007; Mohammadi *et al.*, 2007a; Nagarajan *et al.*, 2008).

Outro grande interesse relacionado aos compostos de gálio é a sua capacidade de gerar, dependendo da síntese, várias formas e estruturas em escala micro/nanométrica (Figura 5.2), tais como: fitas, fios, agulhas, folhas,

tubos, rodas, discos e estruturas com formato de espinha de peixe (Chang & Wu, 2005; Jalilian *et al.*, 2006). Com a diminuição no tamanho de partícula são esperadas propriedades físicas excepcionais, como elevada condutividade elétrica, propriedades óticas e de superfície diferenciadas, quando comparadas à materiais de tamanho maior, principalmente devido à defeitos de superfície originados das altas razões entre área superficial e volume (Sinha *et al.*, 2006; Gao *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2007).

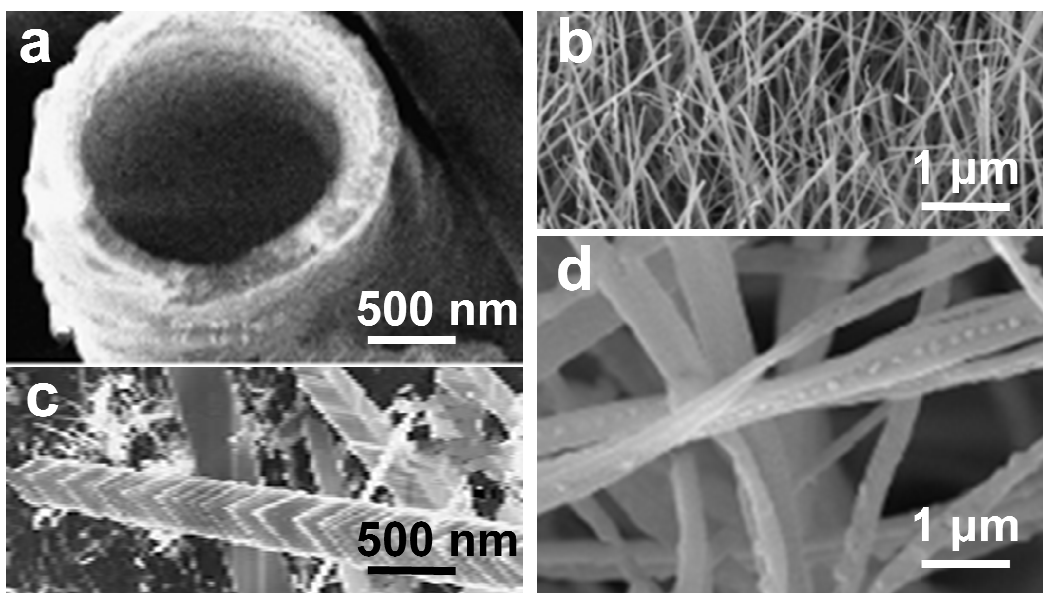


Figura 5.2 – Micro/nanoestruturas de Ga₂O₃: (a) tubo (Zhang *et al.*, 2007), (b) fios (Chang & Wu, 2005), (c) espinha de peixe (Jalilian, 2006) e (d) fita (Zhang *et al.*, 2007).

Apesar desta ampla aplicação em diversas áreas, este óxido foi muito pouco explorado para uso fotocatalítico, sendo estudado mais recentemente na decomposição de H₂O em H₂ e O₂ e na destruição de 2-clorofenol e benzeno em fase gasosa (Yanagida *et al.*, 2004; Hou *et al.*, 2006). No entanto, durante a pesquisa bibliográfica realizada, ainda não havia sido reportado estudos objetivando a destruição de compostos orgânicos em fase aquosa empregando óxidos de gálio como fotocatalisadores.

A gália, ou óxido de gálio, apresenta um polimorfismo similar ao Al₂O₃, sendo sua forma termodinamicamente estável a β -Ga₂O₃ (Areán *et al.*,

2000). Outras formas metaestáveis de gália são α , δ , ϵ , e γ -Ga₂O₃, sendo também conhecido seu oxohidróxido GaO(OH) (Geller, 1960; Areán *et al.*, 2000). As relações de conversão entre as diferentes formas de gália são apresentadas na Figura 5.3.

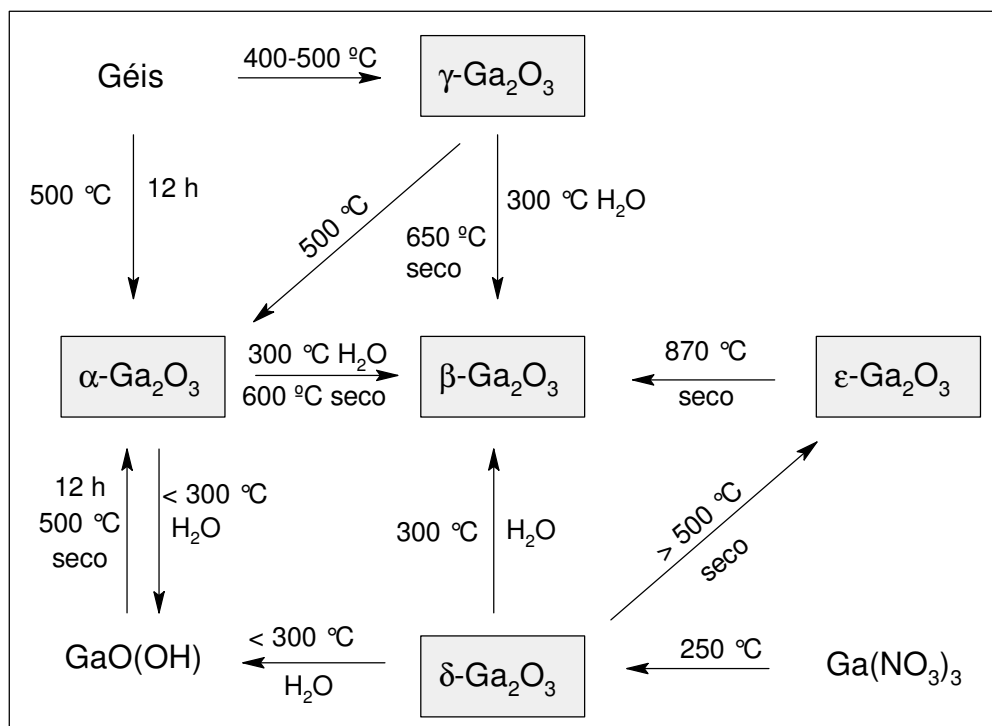


Figura 5.3 - Relações de transformação entre as formas de gália e seus hidratos.

Fonte: Adaptado de Roy, R.; Hill, V. G.; Osborn, E. F. Polymorphism of Ga₂O₃ and the system Ga₂O₃-H₂O. *J. Am. Chem. Society*, **1952**, 74, p. 719-722.

Alguns trabalhos reportam que a atividade de um fotocatalisador está diretamente relacionada à suas propriedades físico-químicas, particularmente devido à sua estrutura cristalina. Um exemplo clássico é o fato do TiO₂ anatase ser muito mais fotoativo do que o TiO₂ rutilo. Tais propriedades tem sido atribuídas à diferenças nas velocidades de recombinação, afinidade adsorptiva, e *band gap* dentre as formas polimórficas de um semiconductor de acordo com Hou *et al.* (2007). Estes autores realizaram um estudo completo sobre a degradação de compostos aromáticos em fase gasosa utilizando-se as

três principais formas cristalográficas do Ga_2O_3 (α, β, γ) e o TiO_2 P25 como comparação. Os autores observaram que a geração de CO_2 durante o processo fotocatalítico seguiu a ordem $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$, a qual foi justificada como sendo devida principalmente às energias de *band gap* destes sólidos, as quais variam de 4,5 a 4,8 eV para os óxidos de gálio, enquanto que para o TiO_2 é 3,2 eV (Figura 5.4). Portanto, as lacunas e os elétrons fotogerados nos Ga_2O_3 devem possuir uma capacidade redox superior a aqueles gerados no TiO_2 , o que demonstra ser uma característica vantajosa para a destruição de intermediários e a promoção da manutenção da atividade catalítica nestes materiais.

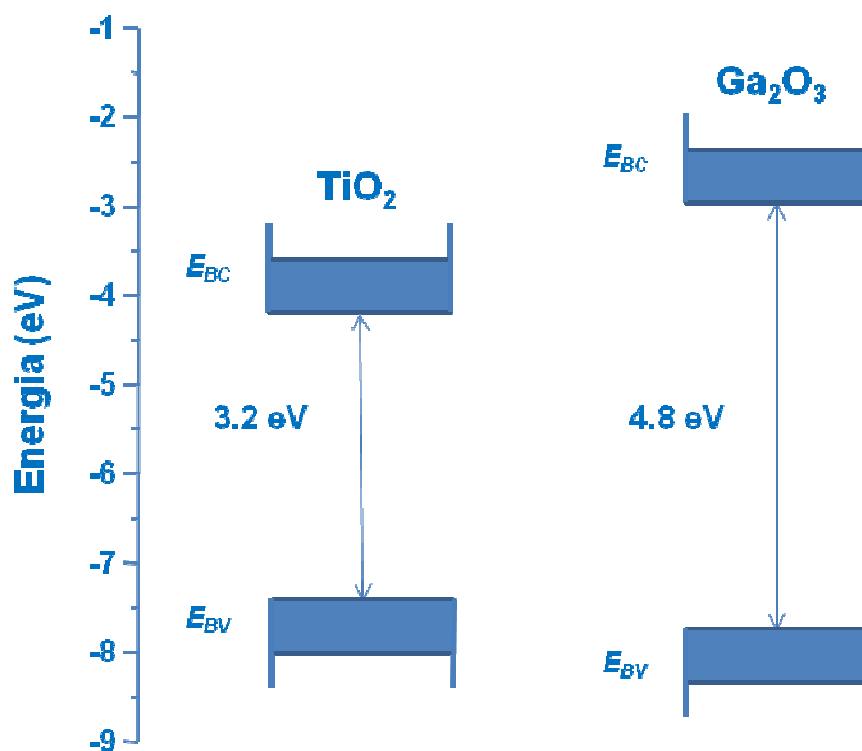


Figura 5.4 – Representação dos níveis energéticos e *band gap* entre as bandas de valência (BV) e condução (BC) do TiO_2 e Ga_2O_3 .

Fonte: Adaptado de Hou, Y.; Wang, X.; Wu, L.; Ding, Z.; Fu, X. Efficient decomposition of benzene over a $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ photocatalyst under ambient conditions. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40, 5799-5803.

Outro aspecto enfatizado na literatura é a importância do estudo da química do estado sólido e química de superfície dos óxidos de gálio para compreensão das diferentes atividades fotocatalíticas dentre as diferentes formas, já que os valores de *band gap* são similares ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 \approx \gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$) (Areán *et al.*, 2000, Branda *et al.*, 2007; Hou *et al.*, 2007).

Na Figura 5.5 é evidenciado que para o $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, estruturas octaédricas e tetraédricas coexistem causando uma grande distorção do centro de gravidade, o que acaba gerando momentos de dipolo e campos locais internos nestas estruturas, os quais podem causar efeitos sinérgicos capazes de promover a separação dos pares elétron-lacuna, tornando seu tempo de vida mais duradouro no $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ do que no $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (Hou *et al.*, 2007). Esta configuração, também auxilia na sua estabilidade termodinâmica à temperatura ambiente, uma vez que possui uma densidade menor do que a fase α (Geller, 1960).

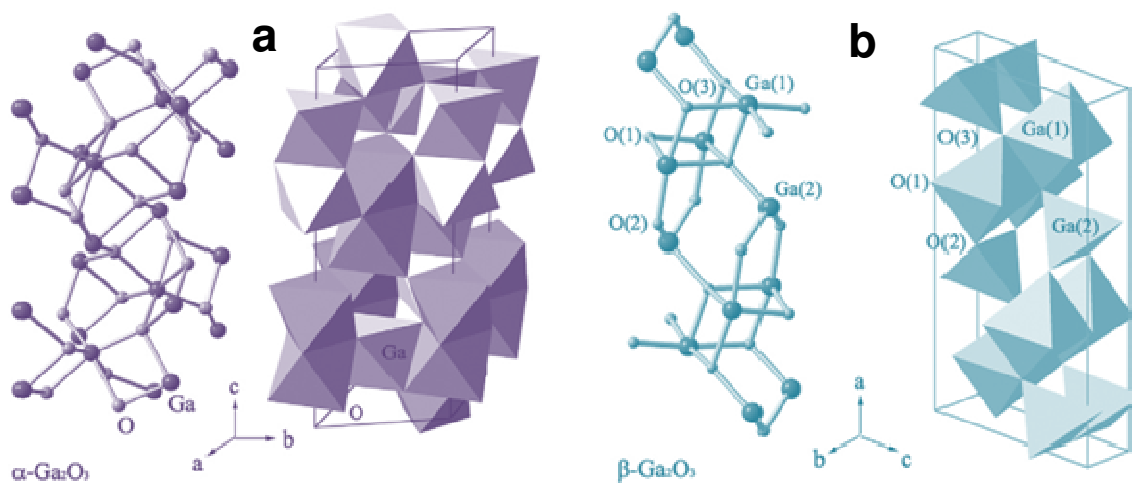


Figura 5.5 – Estruturas cristalinas tridimensionais com uma célula unitária do: (a) $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ e do (b) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Fonte: Adaptado de Hou, Y.; Wu, L.; Wang, X.; Ding, Z.; Li, Z.; Fu, X. Photocatalytic performance of α -, β -, and $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ for the destruction of volatile aromatic pollutants in air. *J. Catal.*, **2007**, 250, 12-18.

5.2 PARTE EXPERIMENTAL

5.2.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando-se reagentes de grau analítico e água ultrapura com resistividade de 18,2 M Ω ·cm, produzida por um deionizador *Ultra-Pure Water System* Milli-Q Plus (MILLIPORE). As pesagens foram realizadas em uma balança analítica AE200 (METTLER). As pipetas de transferência e os balões volumétricos utilizados foram devidamente calibrados e aferidos (erro < 0,3%).

Para a realização da síntese do β -Ga₂O₃ e dos ensaios fotocatalíticos foram preparadas as seguintes soluções:

- **Solução alcoólica de nitrato de gálio:** Solução 60 g L⁻¹ de Ga(NO₃)₃ hidratado (ALDRICH) dissolvido em etanol anidro (CHEMCO).
- **Solução alcoólica de hidróxido de amônio:** Solução 50 % (v/v) de hidróxido de amônio (BAKER) dissolvido em etanol anidro (CHEMCO).
- **Soluções de ácido salicílico (AS):** Soluções aquosas de ácido salicílico (SYNTH) a 44 ou 64 g L⁻¹.
- **Soluções de BTEX:** Soluções contendo simultaneamente benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (3 isômeros o,m,p) (MERCK) totalizando 1,2 ou 4 mg L⁻¹, preparadas à partir de uma solução estoque constituída de uma mistura destes compostos na concentração individual de 20 mg L⁻¹.
- TiO₂ P25 (Degussa).

5.2.2 Síntese do β -Ga₂O₃

O óxido de gálio foi sintetizado na forma β conforme procedimento descrito por Hou *et al.* (2006), adicionando-se lentamente e sob agitação a solução alcoólica de hidróxido de amônio 50% (v/v) em 50 mL da solução

alcoólica de Ga(NO₃)₃ a 60 g L⁻¹, à temperatura ambiente, até que não houvesse mais formação de precipitado. O sólido formado foi filtrado em papel filtro comum, lavado com etanol anidro (CHEMCO) e calcinado a 600 °C por 5 horas em mufla (FB QUÍMICA LTDA), usando rampa de aquecimento de 1 °C min⁻¹ (Areán *et al.*, 2000; Hou *et al.*, 2006). Em seguida o material foi triturado manualmente utilizando-se almofariz e pistilo, ambos de material cerâmico.

5.2.3 Caracterização

O β -Ga₂O₃ sintetizado foi caracterizado utilizando-se as seguintes técnicas:

- (a) **Difratometria de raios-X (DRX):** Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro SHIMADZU XRD-7000 utilizando-se radiação K α do Cu ($\lambda \approx 0,154$ nm) a 30 kV, corrente de 20 mA e velocidade de varredura de 2° min⁻¹.
- (b) **Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR):** Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos do sólido prensado em disco com KBr (ECIBRA) a 1% (m/m) em um espectrofotômetro FTIR PERKIN-ELMER 1600 entre 4000 e 400 cm⁻¹ com uma resolução de 4 cm⁻¹.
- (c) **Espectroscopia de reflectância no UV-Vis:** Os espectros de reflectância foram obtidos no intervalo de 200 a 800 nm usando-se um espectrofotômetro Macbeth MS 2020.
- (d) **Análise de volume de poros e área superficial:** A área superficial específica foi determinada pelo método Brinier-Emmett-Teller (BET), utilizando-se medidas de adsorção de N₂ a -196 °C em um equipamento MICROMERITICS modelo ASAP 2010. As amostras foram desgaseificadas previamente por 12 horas a 150 °C até uma pressão de 10⁻⁴ Pa.

- (e) **Microscopia eletrônica de varredura – Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS):** As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360LV operando a 20 kV, equipado com microsonda System SIX da NORAN INSTRUMENTS para análise de energia dispersiva de raios-X (EDS). A amostra em pó foi fixada em fita condutora dupla-face de carbono e recoberta com uma camada condutora de ouro ou carbono com o auxílio de um metalizador BAL-TEC MD020.
- (f) **Microscopia eletrônica de transmissão (MET):** As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas com um microscópio de transmissão convencional CARL ZEISS modelo CEM 902 operando a 80 kV e equipado com um filtro de energia Castaing-Henry Ottensmeyer na coluna. A amostra foi suspensa em acetona, depositada em uma tela de cobre e posteriormente seca à temperatura de 25 °C.

5.2.4 Ensaios fotocatalíticos

Antes de ser utilizado, o sólido foi lavado pelo preparo de uma suspensão com água desionizada, e deixado sob agitação durante 24 h para posterior secagem em estufa (QUIMIS) a 60 °C. Após este processo o sólido foi novamente triturado.

Todos os ensaios fotocatalíticos foram realizados em triplicata, utilizando-se radiação ultravioleta de alta energia (UV-C, $\lambda \sim 254$ nm) em função do amplo *band gap* do material. Em cada experimento, a intensidade da radiação incidente no sólido foi medida no comprimento de onda de 254 nm utilizando-se um radiômetro (COLE-PARMER 9811).

5.2.4.1 Degradação de AS usando β -Ga₂O₃ em suspensão

Os ensaios iniciais foram preparados adicionando-se 10 mg do óxido de gálio em pequenas placas de Petri de vidro (6,0 x 1,5 cm) seguidos de 10 mL de solução de AS 64 mg L⁻¹, as quais foram homogeneizadas com um bastão de vidro por 10 segundos. Com a finalidade de comparação, também foi testado o tradicional TiO₂ P-25 (Degussa) sob as mesmas condições, além dos controles de fotólise (sem adição de catalisador) e de adsorção no escuro (com catalisador e sem iluminação).

A irradiação das placas foi realizada com uma lâmpada germicida (ECOLUMÉ) de 30 W, distante 0,5 cm das placas, durante 2 h de acordo com o esquema ilustrado na Figura 5.6. O contato das placas com a radiação UV só foi realizado após um período de 20 min do acionamento da lâmpada, que foi o tempo necessário para estabilização de sua intensidade de emissão em 10,9 mW cm⁻² a 254 nm. Durante o experimento as suspensões não foram agitadas.

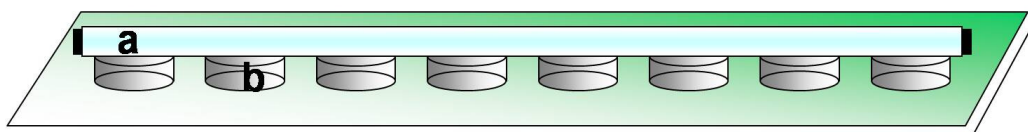


Figura 5.6 - Esquema experimental utilizado na avaliação da atividade fotocatalítica do β -Ga₂O₃: (a) lâmpada germicida de 30 W ($\lambda \sim 254$ nm), (b) placas de Petri contendo solução de AS com ou sem os catalisadores β -Ga₂O₃ e TiO₂ a 1 g L⁻¹.

5.2.4.1.1 Avaliação da eficiência do processo

Após o experimento, todo o líquido das placas foi succionado com o auxílio de uma micropipeta (EPPENDORF) de 5 mL, e colocado em um balão volumétrico de 10 mL. O volume foi então completado para 10 mL com água deionizada, agitando-se posteriormente, e em seguida as amostras foram levadas para serem analisadas em um analisador de carbono orgânico total

(COT) SHIMADZU, modelo TOC V-CPN. As amostras não foram filtradas previamente em função deste modelo de equipamento permitir partículas em suspensão.

5.2.4.2 Degradação de AS usando β -Ga₂O₃ suportado

Neste experimento, utilizou-se um reator idêntico ao descrito na seção 3.2.5.1, o qual foi utilizado nos experimentos com o suporte TiO₂/SiO₂. O reator de vidro possuía 28 cm de comprimento e diâmetro interno de 2,2 cm, trabalhando de forma selada. Adaptou-se uma lâmpada UV germicida de 8 W (ECOLUME) no ânulo central do reator, promovendo um volume útil de aproximadamente 50 mL (Figura 5.7).

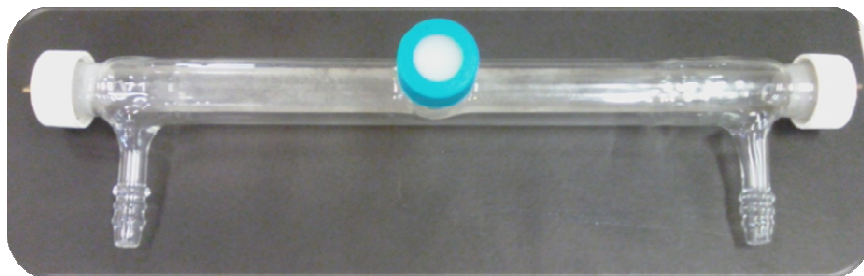


Figura 5.7 – Reator anular de 24 cm confeccionado em vidro com uma lâmpada germicida de 8 W no ânulo central e tampa com septo de silicone para amostragem.

O β -Ga₂O₃ foi suportado nas paredes internas do reator preenchendo-o com uma suspensão 10 mg mL⁻¹ em etanol/água 50% (v/v). Girava-se o reator até que a deposição do sólido fosse a mais homogênea possível em uma área útil de 155 cm². Em seguida, removia-se o excesso de líquido e secava-se em estufa a 60 °C por 1h. Repetiu-se o processo por uma vez lavando-se o reator com água deionizada antes do uso.

Conectou-se o reator a um reservatório de 310 mL contendo uma solução de AS 44 mg L⁻¹, a qual era bombeada em recirculação por uma bomba submersa (VIGO Ar A300). A lâmpada era acionada após um período de 15 min,

necessário para estabilização da vazão de recirculação em 30 L h⁻¹. O tempo de irradiação foi padronizado em 240 min, com uma intensidade (em 254 nm) de 6,5 mW cm⁻².

5.2.4.2.1 Avaliação da eficiência do processo

Com o auxílio de uma seringa de vidro e uma agulha metálica, em tempos pré-determinados, coletavam-se alíquotas de 10 mL da solução pelo septo de silicone localizado no centro do reator, as quais eram imediatamente analisadas no analisador de COT. O volume total das alíquotas não ultrapassou 6% do volume total do sistema, não sendo necessária a adição de água ao reator ou a alteração do volume das alíquotas.

5.2.4.3 Degradação de BTEX usando β -Ga₂O₃ em suspensão

Os experimentos de degradação de BTEX foram realizados em duas etapas, sob doses de radiação e concentração total de BTEX diferentes. Em ambos os experimentos foram empregados frascos de 9,5 x 2,5 cm com tampa vasada acoplada a um septo de silicone faceado com Teflon[®] (UNITECH USA BRAND), contendo 20 mL de solução de BTEX e 20 mg do fotocatalisador totalizando sua concentração em 1 g L⁻¹. Os frascos foram agitados manualmente por 10 segundos, procedendo-se a irradiação durante 2 h com a lâmpada fluorescente germicida de 30 W encostada lateralmente aos frascos (Figura 5.8). Com a finalidade de comparação, também foram testados o TiO₂ P-25 e a mistura 1:1 TiO₂/ β -Ga₂O₃ sob as mesmas condições, além dos controles de fotólise e de adsorção no escuro.

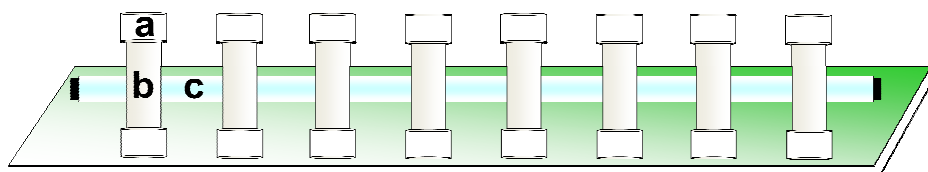


Figura 5.8 - Esquema experimental utilizado na avaliação da atividade fotocatalítica do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ na degradação dos BTEX: (a) frascos fechados de quartzo ou vidro selados e com septo, (b) 20 mL de solução de BTEX a 1,2 ou 4 mg L⁻¹ com ou sem os catalisadores $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, P25 e P25/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a 1 g L⁻¹, (c) lâmpada germicida de 30 W.

O contato dos frascos com a radiação UV só foi realizado após um período de 20 min do acionamento da lâmpada. Para se obter diferentes intensidades de radiação, foram utilizados frascos de vidro que absorvem grande parte do UV reduzindo a intensidade para 0,8 mW cm⁻² e frascos de quartzo que transmitem quase a totalidade da radiação a 8,4 mW cm⁻². Nos experimentos com frascos de vidro foi avaliada a degradação dos BTEX a 1,2 mg L⁻¹, enquanto que nos frascos de quartzo eram utilizadas soluções a 4 mg L⁻¹.

5.2.4.3.1 Avaliação da eficiência do processo

Após o experimento, a concentração dos BTEX foi determinada segundo Andrade (2005), utilizando-se microextração em fase sólida (SPME) com uma fibra (SUPELCO) de polidimetilsiloxano (PDMS) de 100 µm de espessura e cromatografia gasosa utilizando detector por ionização em chama (GC-FID, GC-14B, SHIMADZU).

O processo de extração consistiu em coletar-se os 20 mL de amostra dos frascos irradiados e transferi-los para outros frascos com septo contendo 6 g de NaCl e uma barra para agitação magnética, com a finalidade de promover o efeito *salting out*, ou seja, o aumento da força iônica do meio diminui a solubilidade dos compostos orgânicos aumentando sua concentração na fase gasosa acima do líquido (*headspace*-HS). A mistura foi então agitada por 4 min, e em seguida, inseria-se a fibra no frasco através de um septo, permitindo seu

contato somente com a fase gasosa dos frascos (HS/SPME) como ilustrado na Figura 5.9. A fibra foi retirada após 2 min e colocada em contato com o injetor do GC-FID durante 1,5 min antes de se liberar os compostos voláteis abaixando-se a alavanca e injetando-se eletronicamente pelo equipamento (Andrade, 2005). A manipulação dos frascos foi a mínima possível em função do processo ser sensível às mudanças de temperatura.

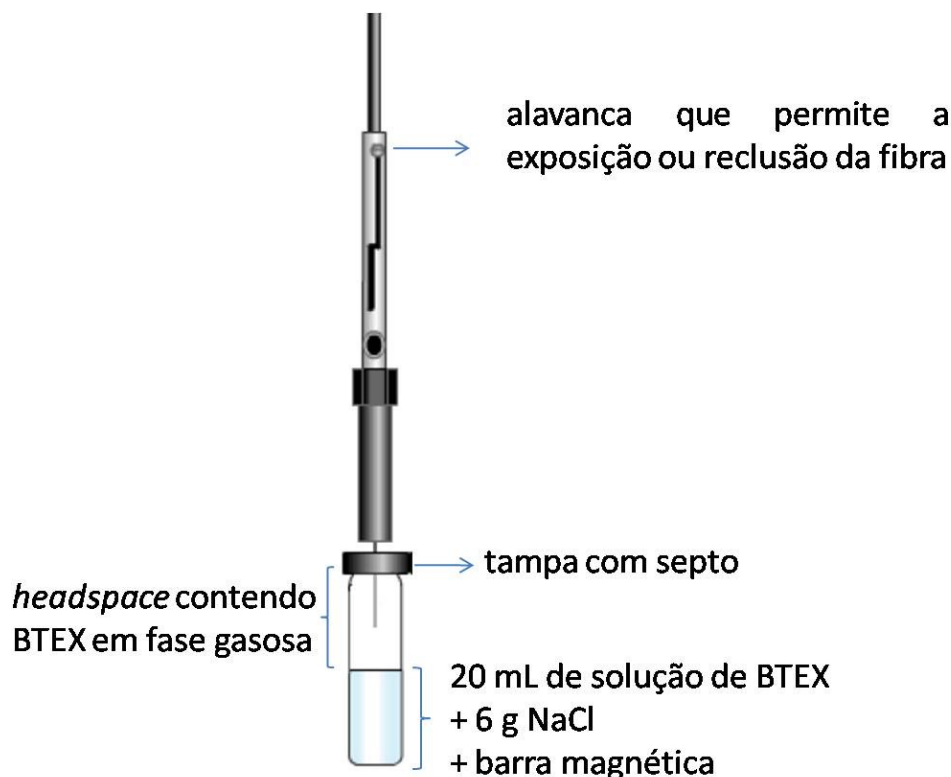


Figura 5.9 - Esquema experimental do sistema de microextração em fase sólida (HS/SPME) utilizado neste trabalho.

Fonte: Adaptado de Andrade, J. A. Otimização da reação de Fenton visando aplicações na remediação *in-situ* e *ex-situ* de águas subterrâneas. *Dissertação de Mestrado*. IQ-UNICAMP, 2005.

O processo de separação cromatográfica foi realizado em uma coluna DB-5, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura do filme (J&W Scientific). A temperatura do detector foi mantida a 275 °C e a do injetor a 250 °C. A rampa de aquecimento utilizada na análise consistia em manter inicialmente a coluna a 40 °C durante 1 min, seguida de um

aquecimento até 85 °C a uma taxa de 4 °C min⁻¹, mantendo-se esta temperatura final durante 5 min. He a 39 cm s⁻¹ foi utilizado como gás de arraste, enquanto que H₂ foi empregado como combustível e ar sintético como comburente do detector (Andrade, 2005).

5.2.5 Tratamento dos resíduos

Todos os resíduos gerados durante os experimentos foram armazenados em frascos apropriados, conforme normas da Comissão de Segurança do Instituto de Química da Unicamp, responsável pela destinação final do material. Soluções dos compostos orgânicos não degradados foram tratados nas dependências do Laboratório de Química Ambiental (LQA) utilizando reatores fotoquímicos juntamente com o processo Fenton.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dentre as diversas formas alotrópicas da gália, optou-se estudar sua forma alotrópica β por esta ser a mais estável termodinamicamente (Bermudez & Prokes, 2007), além do fato deste composto ter sido descrito como seletivo para degradação fotocatalítica de BTEX em fase gasosa, o que o torna muito promissor no aspecto ambiental em virtude da importância desta classe de contaminantes (Hou *et al.*, 2006; Hou *et al.*, 2007; Xue *et al.*, 2008).

5.3.1 Caracterização

5.3.1.1 Cristalinidade e área superficial específica

Através do difratograma de raios-X (Figura 5.10) pode-se comprovar que o composto sintetizado apresentava-se cristalino e na forma β ,

uma vez que ocorreram os principais ângulos de difração reportados na literatura (Hou *et al.*, 2006; Mohammadi *et al.*, 2007b). O tamanho do cristalito foi estimado em 68 nm usando-se a equação de Debye-Scherrer:

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (5.1)$$

em que L é o tamanho do cristalito, k é uma constante de valor 0,9, λ é o comprimento de onda dos raios-X (1,5406 Å para a radiação K α do Cu), B é a largura do pico mais intenso (111) na metade de sua altura e θ é o ângulo de Bragg deste pico em graus (Sinha *et al.*, 2006; Mohammadi *et al.*, 2007a; Mohammadi *et al.*, 2007b).

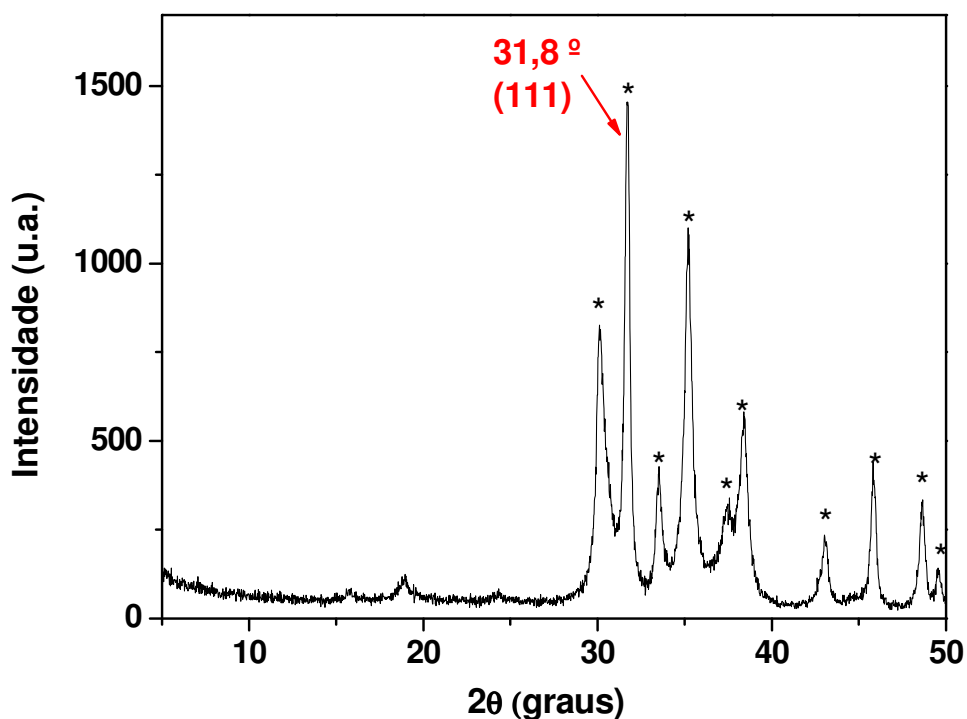


Figura 5.10 – Difratoograma de raios-X do óxido de gálio sintetizado evidenciado-se picos característicos da forma β (*).

A área superficial específica do sólido foi calculada pelo método

BET obtendo-se o valor de $59 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que é similar a área do TiO₂ P25 ($\sim 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Esse valor foi menor do que os $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ reportado por Hou *et al.* (2007), possivelmente devido à formação de partículas coalescidas, constatadas nas análise por microscopia eletrônica de varredura (seção 5.3.1.4). No entanto, considerando a alta massa molecular da galia, pode-se dizer que o sólido sintetizado apresentou grande área superficial, adequada para processos catalíticos (Areán *et al.*, 2000).

Outros valores de área superficiais distantes dos encontrados já foram citados na literatura, como por exemplo $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para forma γ e áreas de 40 a $327 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ quando na forma de óxidos binários TiO₂-Ga₂O₃ (Areán *et al.*, 2000; Mohammadi *et al.*, 2007b).

5.3.1.2 Estudo vibracional e composição elementar

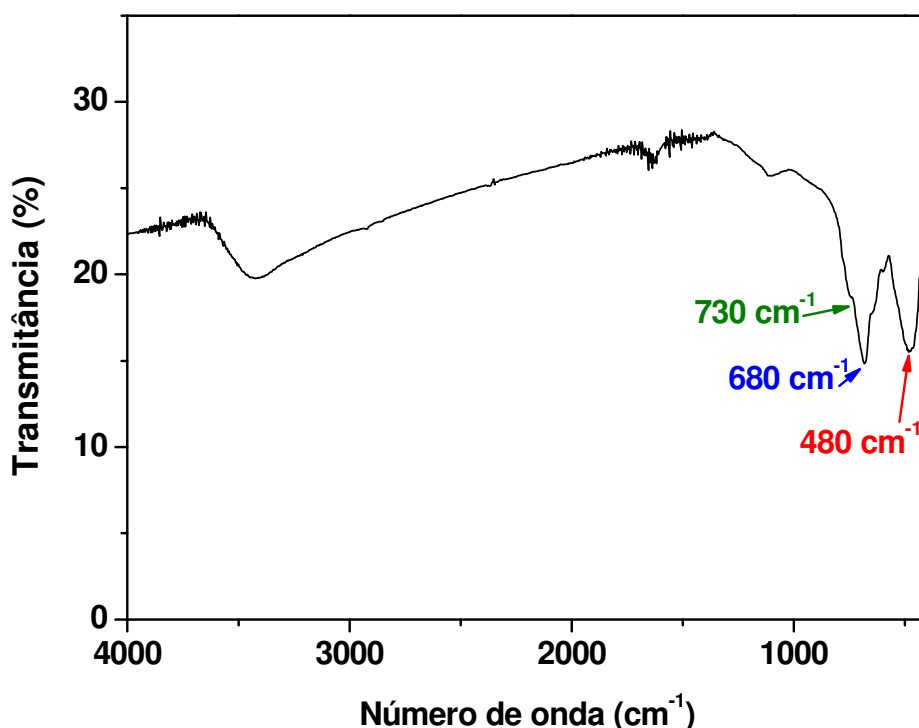


Figura 5.11 – Espectro de absorção na região do infravermelho do β -Ga₂O₃ sintetizado. Em destaque estão as bandas características das vibrações das ligações Ga-O.

No espectro de absorção na região do infravermelho (Figura 5.11) são mostradas as bandas relativas às vibrações das ligações Ga-O. A banda em 480 cm⁻¹ está relacionada ao Ga no sítio octaédrico (Zhang *et al.*, 2007), enquanto que a localizada em 680 cm⁻¹ é característica do Ga₂O₃ na forma β relativa ao Ga no sítio tetraédrico (Mohammadi *et al.*, 2007b; Sinha *et al.*, 2006), sempre acompanhada por um “ombro” em 730 cm⁻¹ (Tourtin *et al.*, 1997).

O espectro de fluorescência (EDS) apresentado na Figura 5.12 ratifica a alta pureza do sólido já verificada nas análises por FTIR, confirmando a razão elementar de 40:60 (Ga:O) adequada para a estequiometria do Ga₂O₃ (Jalilian *et al.*, 2006; Nagarajan *et al.*, 2008).

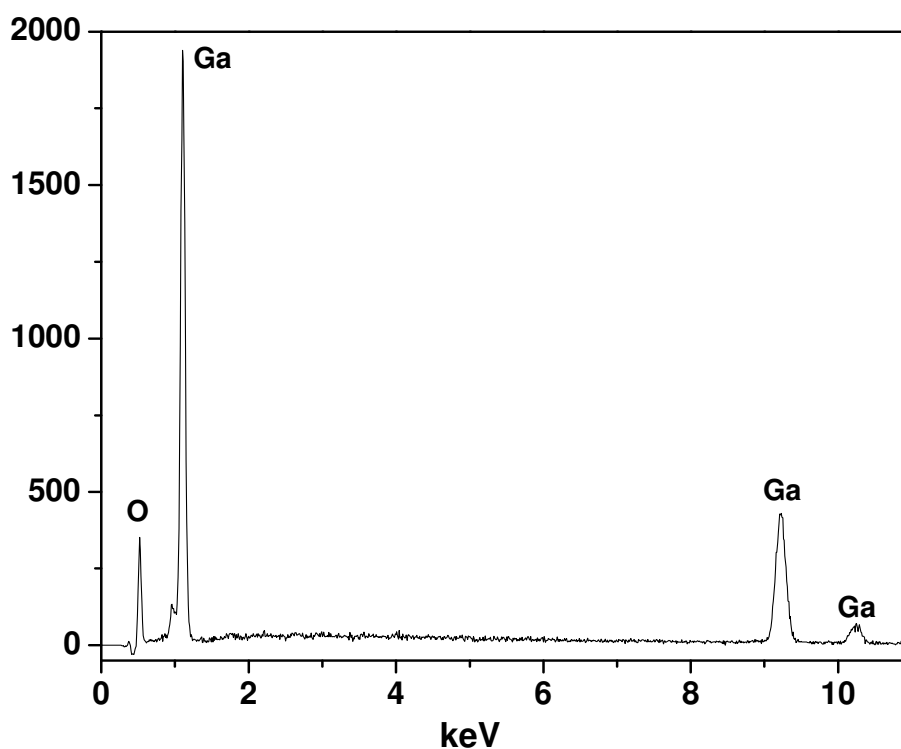


Figura 5.12 – Espectro de fluorescência por energia dispersiva de raios-X (EDS) do β -Ga₂O₃ sintetizado.

5.3.1.3 Ativação e *band gap*

Os espectros de reflectância na região do UV-Vis mostrados na Figura 5.13a foram utilizados para prever os comprimentos de onda (λ) preferenciais em que os sólidos utilizados são ativados. Os valores foram obtidos traçando-se retas tangentes ao intervalo de λ onde ocorre a reflexão da radiação, seguidas da extrapolação destas retas até o eixo x (Nagarajan *et al.*, 2008). Observando-se a figura, verifica-se que diferentemente do TiO₂, que é ativado por radiações com λ em torno de 350 nm, o Ga₂O₃ absorve mais ao redor de 250 nm, o que possibilita o uso de lâmpadas germicidas no processo fotocatalítico, já que estas apresentam emissão máxima em 254 nm (Figura 5.13b).

Os *band gaps* dos sólidos foram estimados convertendo-se os λ obtidos para valores de energia em elétron Volt (eV) utilizando-se as equações 5.2 e 5.3, em que c é a velocidade da luz ($\approx 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$), ν é a frequência da radiação em Hertz (Hz), E é a energia em Joules (J) e h é a constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$). O valor de E obtido foi convertido para eV pela relação $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$.

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (5.2)$$

$$E = h \cdot \nu \quad (5.3)$$

Os valores de *band gap* obtidos foram 3,5 eV para o TiO₂ e 5,0 eV para o β -Ga₂O₃, os quais estão condizentes com a maioria dos trabalhos na literatura que reportam 3,2 eV para o TiO₂ e 4,5 a 4,95 eV para o β -Ga₂O₃ (Yanagida *et al.*, 2004; Hou *et al.*, 2006; Kokubum *et al.*, 2007; Bermudez *et al.*, 2007; Cao *et al.*, 2008; Nagarajan *et al.*, 2008). Já para sólidos mistos β -Ga₂O₃/SiO₂ foram reportados valores de *band gap* variando de 4,7 a 5,5 eV dependendo da proporção empregada (Sinha *et al.*, 2006).

O valor de *band gap* também confirma a alta cristalinidade do sólido, uma vez que óxidos de gálio amorfos são conhecidos por possuírem valores menores de *band gap*. Nagarajan *et al.* (2008), por exemplo, descreveu que óxidos amorfos (super células) de fórmulas Ga₂₀O₂₄ e Ga₂₄O₂₄, possuíam valores de *band gap* de 1,9 eV e 0,5 eV, respectivamente (Nagarajan *et al.*, 2008).

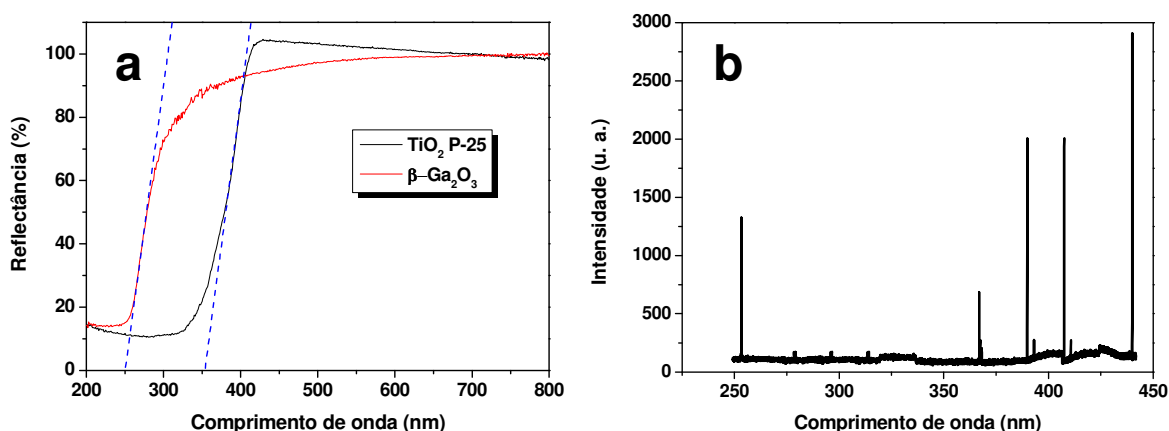


Figura 5.13 – Espectros de (a) refletância difusa na região UV/Vis para o β -Ga₂O₃ e o TiO₂ P25 com as respectivas retas tangentes e de (b) emissão das lâmpadas fluorescentes germicidas.

5.3.1.4 Microestrutura e tamanho das partículas

As micrografias obtidas por MEV (Figura 5.14) revelaram que a maior parte do material encontrava-se na forma nanogranular com grãos esféricos aglomerados, aparentando alta porosidade. No entanto, em uma pequena parte da amostra analisada parte da gália sintetizada apresentava-se coalescida na forma de nano/microbastões, como mostrado na Figura 5.15. A formação destas estruturas pode ser uma das razões para a área superficial obtida ser inferior à comumente encontrada na literatura (Delgado *et al.*, 2003). O diâmetro destas estruturas variou entre 90 e 250 nm, sendo a maioria de aproximadamente 110 nm. O comprimento destas estruturas atingiu centenas de nanômetros.

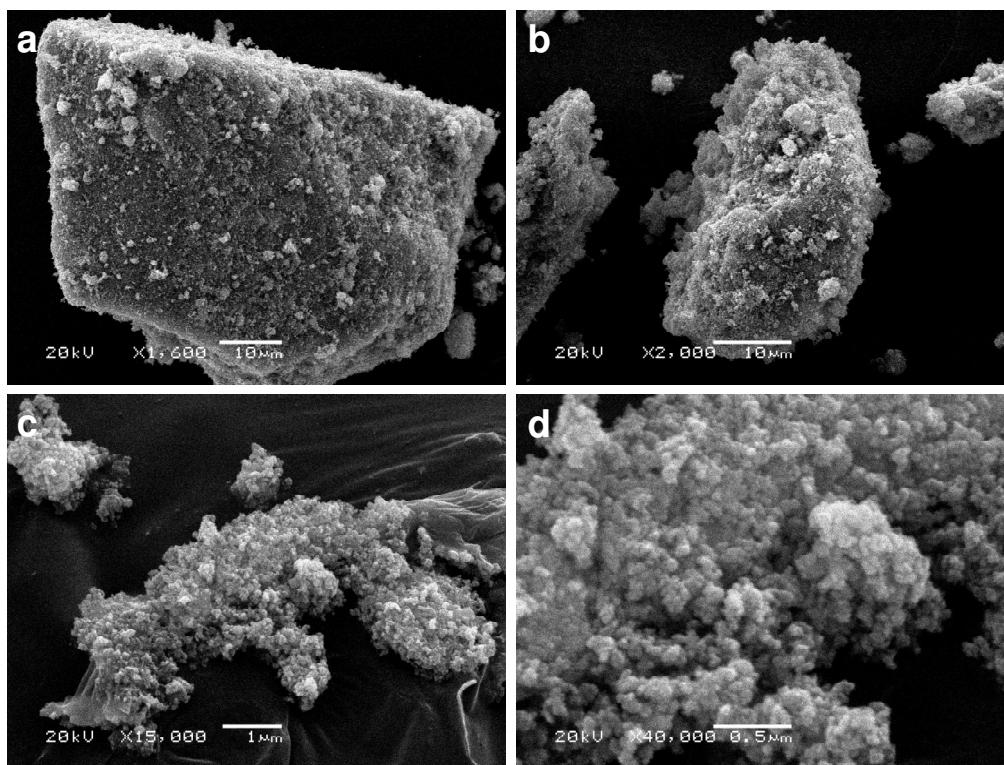


Figura 5.14 – Micrografias obtidas por MEV do β -Ga₂O₃, com ampliações de: (a) 1.600x, (b) 2.000x, (c) 15.000x e (d) 40.000x.

Uma explicação para o aparecimento destas estruturas pode ser a formação de micro/nanobastões de GaN durante o processo de síntese, uma vez que uma pequena porção do Ga₂O₃ formado durante a calcinação pode ter sofrido uma reação de amonólise pela amônia empregada na síntese, segundo a equação 5.4 (Brendt *et al.*, 2009):



Como a calcinação ocorre em presença de oxigênio atmosférico, a superfície mais externa dos bastões formados pode ser oxidada, voltando a gerar Ga₂O₃, em um formato bloqueado pelo GaN original, de acordo com a equação 5.5 e a Figura 5.16 (Brendt *et al.*, 2009).

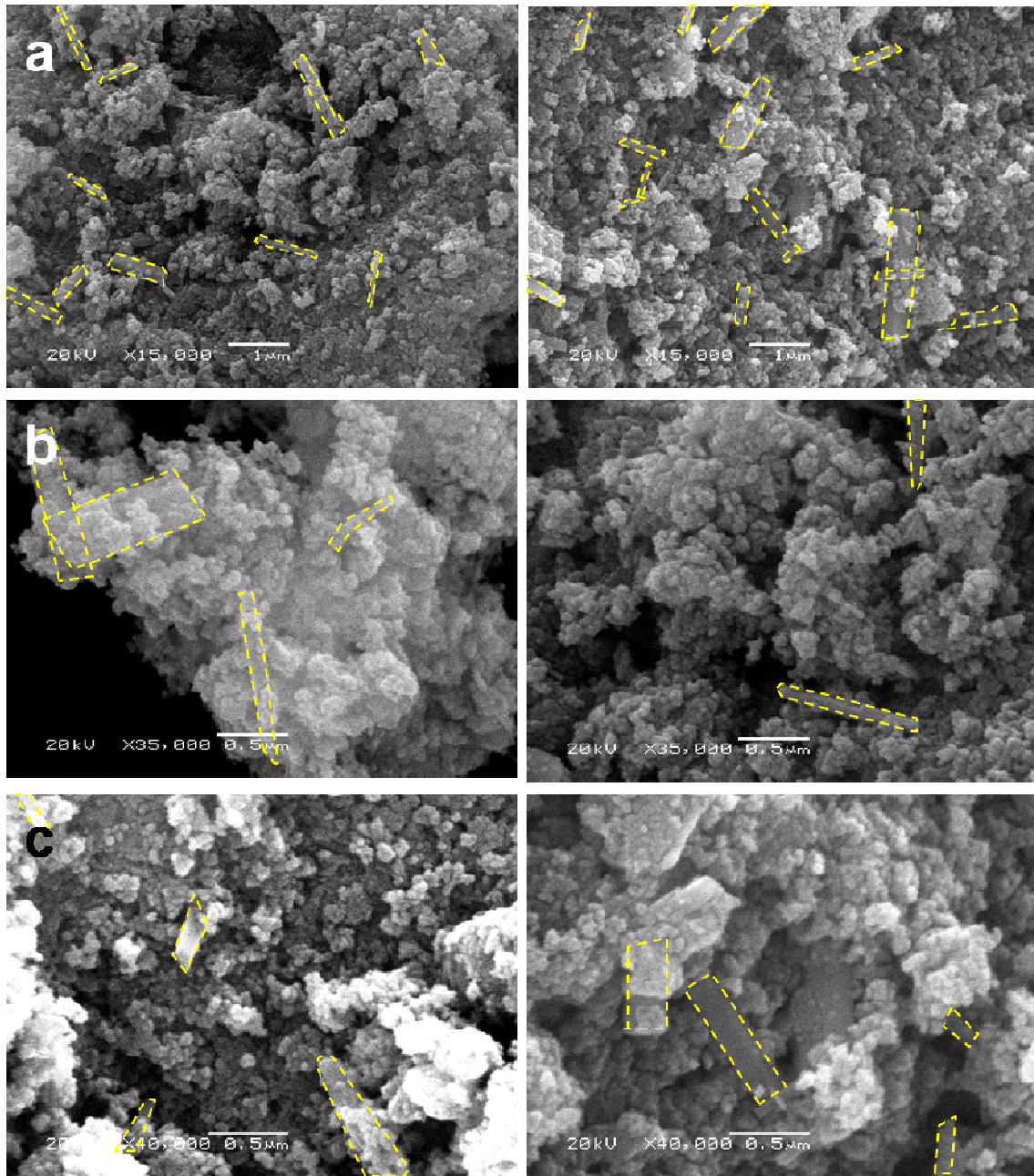
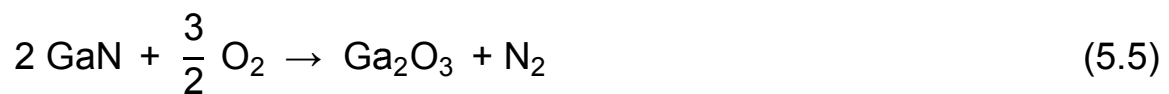


Figura 5.15 – Micrografias selecionadas do β -Ga₂O₃ sintetizado evidenciando as estruturas na forma de microbastões. Ampliações de: (a) 15.000x, (b) 35.000x e (c) 40.000x.



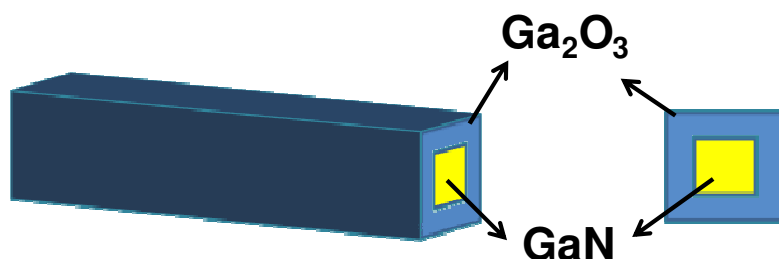


Figura 5.16 – Esquema representando a oxidação superficial de um cristal de GaN gerando Ga₂O₃.

É frequente a observação de fases incomuns quando os materiais contendo Ga são sintetizados em formas nanocristalinas (Sinha *et al.*, 2006), no entanto, normalmente são utilizados outros procedimentos de síntese além dos métodos sol-gel, como a deposição química de vapores (CVD), ablação a laser, oxidação térmica e o método vapor-líquido-sólido, normalmente envolvendo temperaturas superiores a 780 °C (Jalilian *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2007; Cao *et al.*, 2008). Outra estratégia muito utilizada é forçar o crescimento da gália sobre superfícies de substratos cristalinos, como demonstrado por Chang *et al.* (2005) que reportou o crescimento de nanofios de Ga₂O₃ sobre um substrato de safira (0001) à 550 °C (Chang *et al.*, 2005).

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 5.17) mostram bastões de dimensões menores do que as micrografias de MEV, e algumas nanoagulhas. Também se pode observar uma forte tendência de aglomeração entre as partículas.

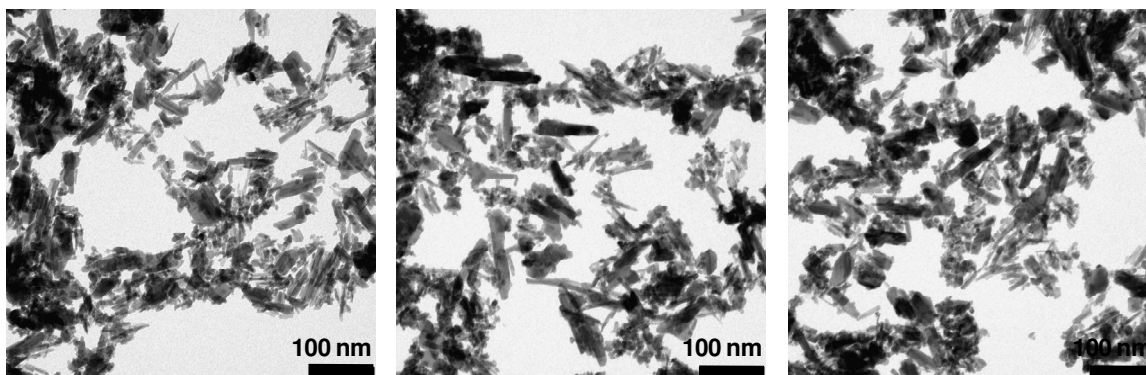


Figura 5.17 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do β -Ga₂O₃.

O histograma sobre a distribuição dos tamanhos de partícula do material sintetizado é representado na Figura 5.18. De modo geral as partículas apresentaram um tamanho médio de 20 nm, com uma maior frequência de nanopartículas na faixa de 5 a 10 nm.

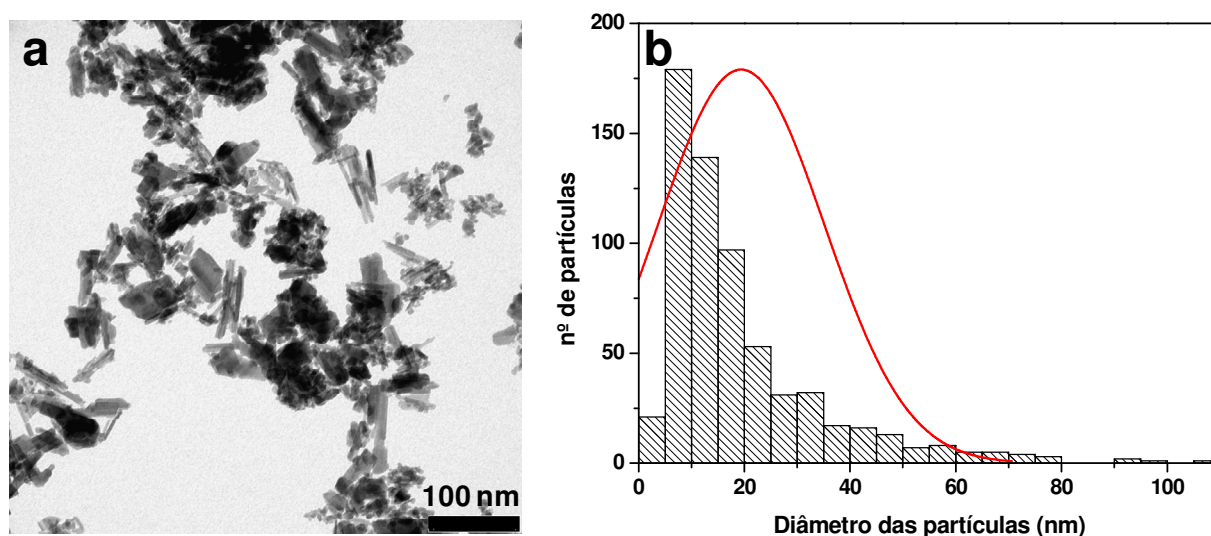


Figura 5.18 – (a) Imagem obtida por MET e respectivo (b) histograma de distribuição dos tamanhos de partícula do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sintetizado.

5.3.2 Ensaios fotocatalíticos

Com a finalidade de se avaliar a atividade fotocatalítica do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ em fase aquosa, primeiramente optou-se por testes fotocatalíticos com o AS antes dos BTEX, por ser este primeiro considerado um composto-modelo tradicional e prático de se trabalhar, em função de sua baixa toxicidade, solubilidade adequada em água e por não ser volátil, diferentemente dos BTEX, que exigem um tempo de preparo de experimento maior em função de algumas de suas características como: inflamabilidade, toxicidade elevada, alta volatilidade e baixa solubilidade em água (Andrade, 2005).

5.3.2.1 Ensaios utilizando AS como composto-modelo

No ensaio utilizando β -Ga₂O₃ em suspensão (1 g L⁻¹) comprovou-se a atividade fotocatalítica para este sólido, quando empregada radiação UV-C, pois se verificou a redução do COT da solução em aproximadamente 50%. O fotocatalisador TiO₂ P25 foi responsável por uma degradação de 90%, uma vez que também é muito ativo nesta faixa de radiação.

A degradação por fotólise não foi significativa, o que proporcionou a alteração de cor da solução de incolor para amarela, indicando a formação de intermediários de degradação do AS. O processo de adsorção no escuro foi semelhante para ambos os sólidos, em cerca de 12 a 17% do COT, como ilustrado na Figura 5.19.

No ensaio utilizando Ga₂O₃ suportado, verificou-se uma pequena atividade fotocatalítica de 20 % após 225 min de irradiação, seguindo uma cinética de ordem 0 (Figura 5.20). Comparando-se estes resultados com o ensaio com gálio em suspensão, pode-se considerar que o processo foi eficiente, uma vez que a área de catalisador disponível era muito menor do que a área exposta quando em suspensão, além do fato da lâmpada utilizada ser menos potente (8 W; 6,5 mW cm⁻²) do que a utilizada no ensaio anterior (30 W; 10,9 mW cm⁻²).

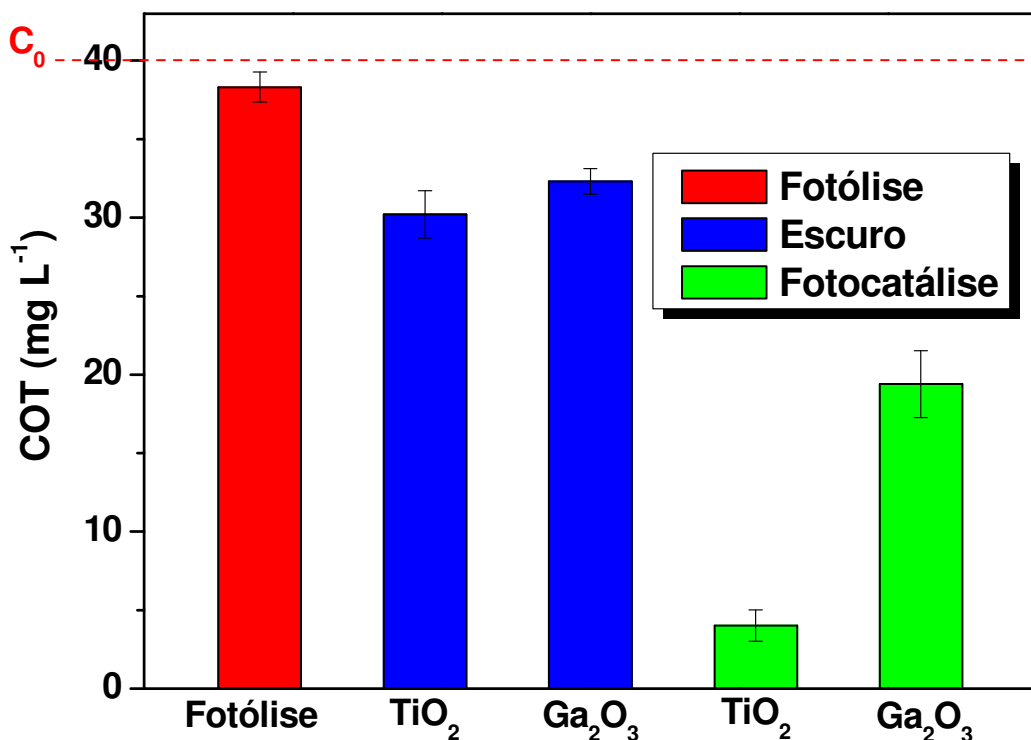


Figura 5.19 – Redução do COT de uma solução de AS ($\sim 64 \text{ mg mL}^{-1}$) por processos de fotólise, adsorção no escuro e fotocatalise usando TiO₂ e Ga₂O₃ em suspensão (1 g L^{-1}) após 2 h de experimento com radiação UV germicida (30 W).

Verificou-se que o sólido apresentou excelente adesão inicial no vidro, sem a necessidade de nenhum tratamento no mesmo, porém após 2 repetições do ensaio constatou-se que parte do catalisador foi lixiviado. Ao desmontar-se o reator, observou-se que o catalisador em suspensão parece ter sido suportado na superfície da lâmpada, possivelmente devido à alta temperatura. Notou-se também que o catalisador encontrava-se amarelado, indicando a geração de intermediários de degradação coloridos, os quais foram rapidamente removidos após processo de lavagem com uma solução de H₂O₂ 1% (v/v).

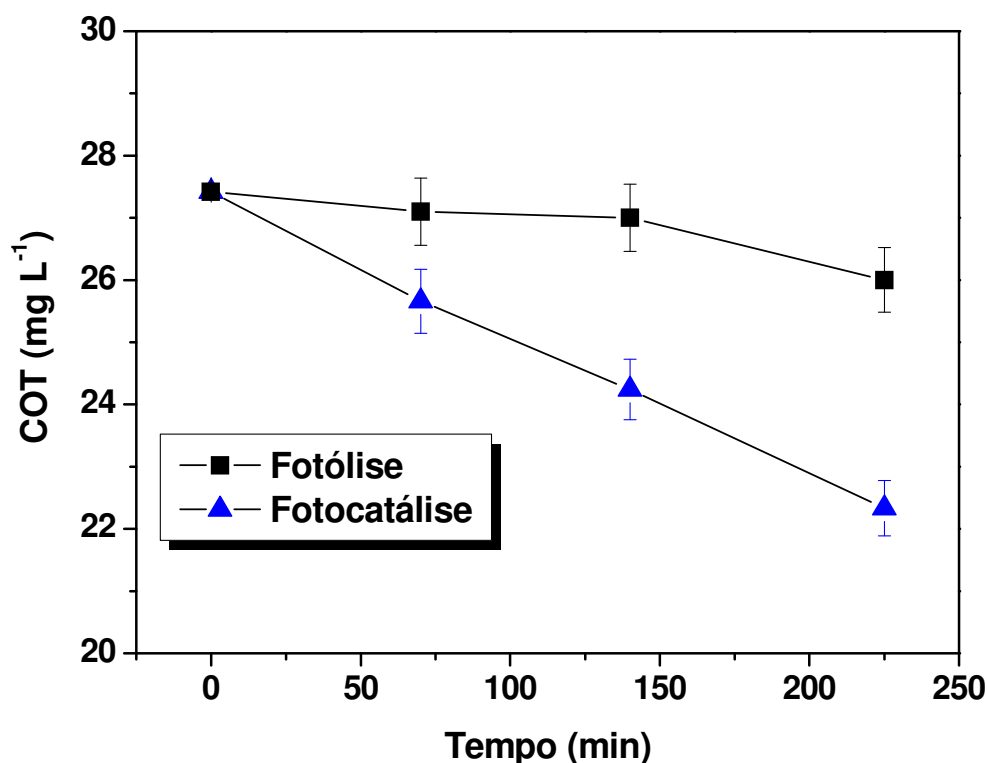


Figura 5.20 – Redução do COT de uma solução de AS ($\sim 44 \text{ mg mL}^{-1}$) usando reator fotocatalítico com $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ suportado e lâmpada germicida de 8 W.

5.3.2.2 Ensaios utilizando BTEX como compostos-modelo

Os ensaios com BTEX foram realizados em frascos fechados devido à alta volatilidade destes compostos. Observando-se as Figuras 5.21 e 5.22 verificou-se que diferentemente dos ensaios com AS, o Ga_2O_3 apresentou atividade fotocatalítica muito similar ao TiO_2 , independentemente da concentração total inicial, o que infere que a gália aparenta ser seletiva para degradação fotocatalítica dos BTEX, como já observado por Hou *et. al* (2006) em fase gasosa.

Estudos teóricos da literatura sobre catálise tradicional reportam que esta seletividade aparente do Ga_2O_3 deve-se principalmente ao seu polimorfismo e suas características cristalográficas peculiares, as quais podem

alterar, por exemplo, a capacidade de catalisar reações de hidrogenação, processos de adsorção e outras reações (Gebauer-Henke *et al.*, 2007). Um dos aspectos abordados em um trabalho de Branda *et al.* (2007) é que a atividade catalítica pode ser diferente dependendo da face cristalográfica com a qual o composto-modelo interage, sendo concluído neste estudo que a superfície (100) do β -Ga₂O₃ sem vacâncias de oxigênio é a mais reativa para decomposição de moléculas de metanol (Branda *et al.*, 2007).

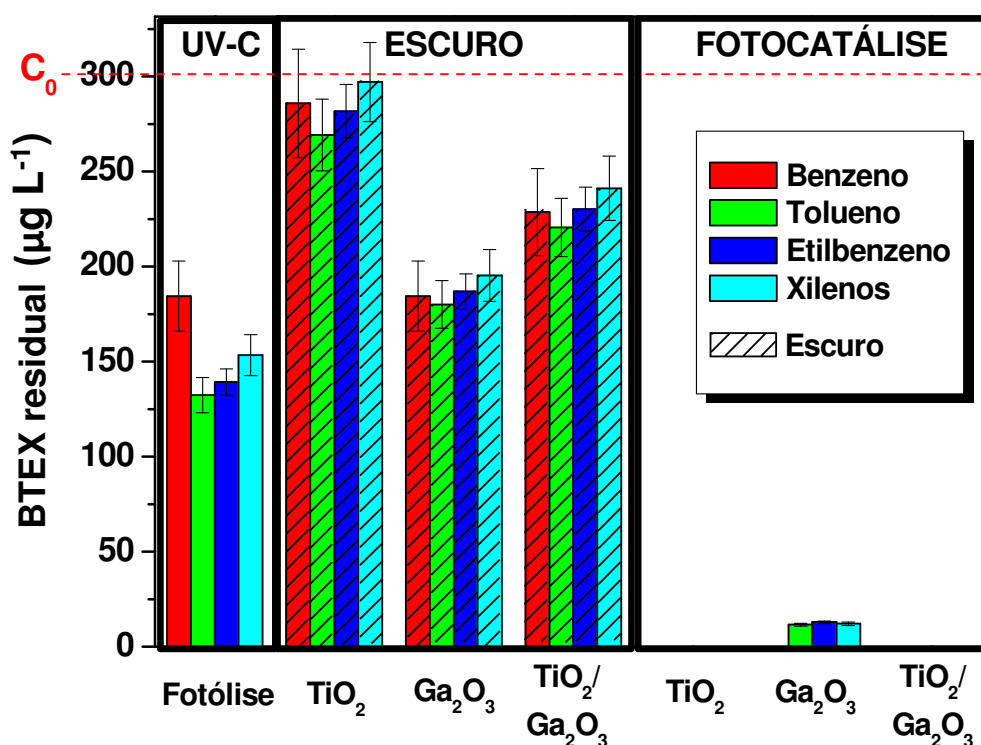


Figura 5.21 – Concentração de BTEX residual após experimentos de fotólise, adsorção no escuro e fotocatálise, realizados em frascos de vidro contendo 300 µg L⁻¹ de cada BTEX. A concentração dos catalisadores empregada foi de 1 g L⁻¹.

Possíveis perdas pela evaporação dos analitos causadas pelo aquecimento da lâmpada em torno de 50 °C não interferiram na análise dos resultados, uma vez que se observando os controles de fotólise verificou-se que este foi responsável por aproximadamente 50% e 60% da remoção dos BTEX nos ensaios com menor e maior concentração, respectivamente, enquanto que a

degradação por fotocatalise foi praticamente total, quando empregada a mistura de óxidos. Os controles de adsorção no escuro não correspondem à adsorção ocorrida no processo irradiado, principalmente pelo fato da temperatura mais alta na fotocatalise propiciar a dessorção dos compostos adsorvidos, o que confere um equilíbrio adsorção-dessorção muito distinto do ocorrido no escuro.

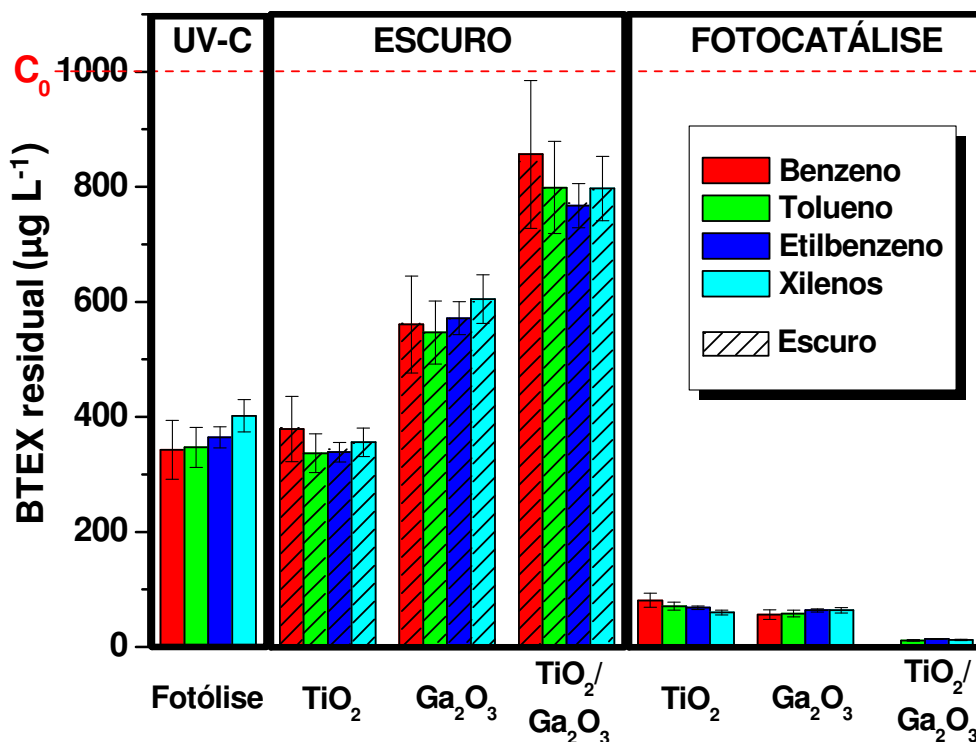


Figura 5.22 – Concentração de BTEX residual após experimentos de fotólise, adsorção no escuro e fotocatalise, realizados em frascos de quartzo contendo 1000 µg L⁻¹ de cada BTEX. A concentração dos catalisadores empregada foi de 1 g L⁻¹.

No experimento empregando-se a maior concentração de BTEX, pôde-se observar que a mistura TiO₂/Ga₂O₃ foi a configuração mais eficiente, sugerindo que o benzeno é mais facilmente degradado do que os demais compostos, como ilustrado nos cromatogramas da Figura 5.23.

A combinação de óxidos de gálio e de titânio já foi reportada na literatura visando catalisar reações de oxidação de CO. Herrmann *et al.* (1975) citou que é possível originar alterações estruturais, texturais e morfológicas na

superfícies dos sólidos após sua mistura, principalmente para os óxidos mencionados, uma vez que os raios iônicos do Ti⁴⁺ (0,68 Å) e do Ga³⁺ (0,62 Å) são muito similares, favorecendo uma substituição homogênea destes íons em uma matriz de TiO₂. Outro fenômeno interessante já descrito é o fato da adição de Ga₂O₃ ao TiO₂ inibir a conversão da fase anatase para rutilo à altas temperaturas (Mohammadi *et al.*, 2007a; Mohammadi *et al.*, 2007b).

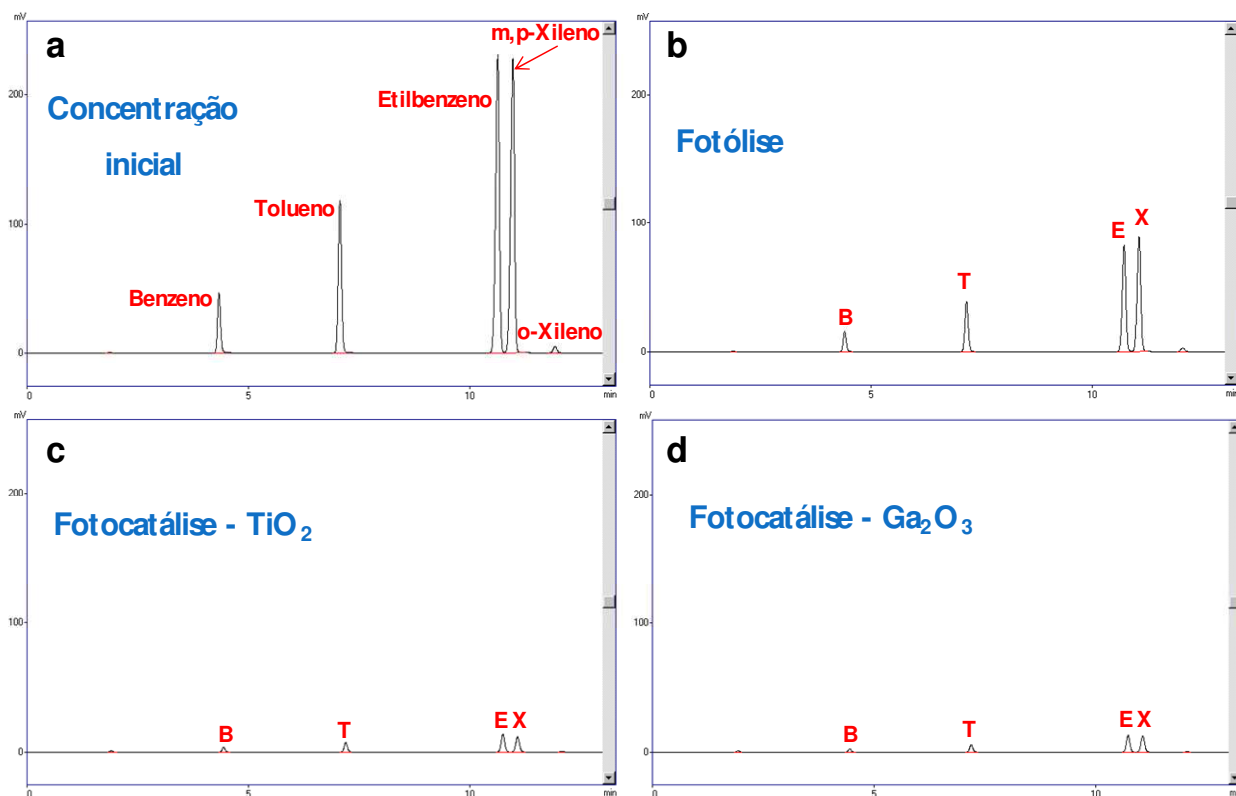


Figura 5.23 – Cromatogramas obtidos por HS/SPME e GC/FID para o ensaio com 1 mg L⁻¹ de cada BTEX nas seguintes condições: (a) antes do experimento, (b) após 2 horas de fotólise por radiação UV-C, (c) após 2 horas de fotocatalise com TiO₂ P25 a 1 g L⁻¹ e (d) após 2 horas de fotocatalise com β -Ga₂O₃ a 1 g L⁻¹.

O mecanismo e a seletividade de degradação fotocatalítica dos BTEX, principalmente do benzeno, é um processo complexo, principalmente em função do benzeno absorver a radiação ultravioleta exatamente em 254 nm, sendo desta maneira importante considerar a contribuição do processo de fotólise (Xue *et al.*, 2008). No entanto, os estudos avaliando a degradação

exclusiva de benzeno, mostram que o processo fotocatalítico é muito superior em atividade, tornando indubitável a eficiência da gália na degradação fotocatalítica deste composto (Hou *et al.*, 2006; Hou *et al.*, 2007).

5.4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O método de síntese utilizado mostrou-se bastante reprodutivo, gerando óxido de gálio na forma β com alta pureza tanto para a composição elementar quanto para a fase cristalográfica. Uma pequena porção do sólido apresentou-se coalescida na forma de nano/microbastões, e apesar deste fato, a área superficial proporcionada foi compatível com a de fotocatalisadores conhecidos.

A gália mostrou-se ativa quando irradiada com radiação UV-C, proporcionada por lâmpadas germicidas, apresentando boa adesão em vidro, podendo-se considerar os ensaios de degradação de BTEX muito promissores, pois confirmam a seletividade do β -Ga₂O₃ na degradação fotocatalítica desta importante classe de contaminantes, mesmo que em fase aquosa.

O emprego da mistura dos óxidos gália/titânia foi muito eficiente, uma vez que atividades sinérgicas de seletividade do Ga₂O₃ e alta fotoatividade do TiO₂ propiciaram mecanismos de degradação distintos, porém simultâneos, aumentando a atividade fotocatalítica. No entanto, estudos mais detalhados mostram-se necessários com a finalidade de se elucidar os mecanismos envolvidos na degradação fotocatalítica dos BTEX utilizando-se semicondutores com amplo *band gap* como fotocatalisadores.

Uma tendência provável para a obtenção de materiais mais ativos fotocataliticamente é a utilização de uma combinação de óxidos de elementos diferentes e fases cristalográficas diferentes. Xu *et al.* (2008) sugere o emprego de óxidos ternários de amplo *band gap*, como uma nova geração de fotocatalisadores para a degradação de benzeno (Xu *et al.*, 2008).

Ainda no contexto de misturas de semicondutores, observando a vasta literatura sobre fotocatalise utilizando TiO₂ em suas principais formas cristalográficas (anatase e rutilo), culminando na consagração de uma mistura prodigiosa de 80% anatase e 20% rutilo, que tornou-se o produto comercial mais empregado em fotocatalise (P25), Srihari *et al.* (2009) sugere que o estudo de uma mistura entre as fases β e γ da gália pode gerar um novo material muito eficiente, principalmente porque observa-se uma relação análoga entre a anatase e o β -Ga₂O₃, e entre o rutilo e o γ -Ga₂O₃, no que se refere à estabilidade termodinâmica e fotoatividade (Srihari *et al.*, 2009).

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

6. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

A sequência de assuntos abordados e sua segmentação na natureza dos sólidos estudados nesta Tese foi norteadas pelo fato do uso do fotocatalisador TiO_2 P25 ser um marco na história dos processos fotocatalíticos, uma vez que, apesar da grande quantidade de trabalhos buscando desenvolver novos fotocatalisadores, até o momento nenhum deles obteve melhores propriedades que possibilitassem a comercialização e utilização em larga escala como ocorre com o P25 há mais de duas décadas. Isso porque este fotocatalisador comercial apresenta uma performance superior quando se trata de degradação não seletiva de compostos orgânicos, sendo ativado por toda a faixa do espectro UV, assim como muito eficiente sob irradiação solar. Este contexto justifica o objetivo de se criar um suporte ideal constituído por $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ para este fotocatalisador, e simultaneamente sugere que o desenvolvimento de novos fotocatalisadores possa ser mais eficiente se focado na atividade fotocatalítica seletiva para uma determinada classe de contaminante. Esta é uma das propriedades desejáveis em situações específicas e que o P25 não apresenta. Deste modo, ainda usando as propriedades do P25 como referência e visando aplicações direcionadas escolheu-se estudar os sólidos CuO e $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, pelo fato do primeiro possuir *band gap* inferior ao TiO_2 podendo ser ativado por radiação visível e o último possuir *band gap* superior, ativado por radiações UV altamente energéticas.

A principal vantagem do óxido misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foi o seu desenvolvimento na forma de pó, que possibilitou a aplicação direta do mesmo sobre superfícies de vidro sem a realização de tratamentos prévios, utilizando-se de procedimentos simples quando comparados aos demais existentes. O sólido possibilitou a adesão eficiente do P25 na superfície, promovido pela superfície irregular gerada sobre o vidro, assim como pela alta área superficial específica do suporte. A superfície $\text{P25}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ mostrou-se estável à diferentes condições experimentais de irradiação e de vazão empregadas nos reatores,

evidenciada pelos bons resultados de degradação obtidos para compostos emergentes de grande relevância atual. A principal desvantagem do suporte é o cuidado necessário no manuseio da superfície depositada, por ser facilmente removida por abrasão. Estudos futuros poderiam complementar este trabalho na avaliação do comportamento deste sólido em outras superfícies, tais como metais, principalmente o Ti. Além disso, as propriedades do sólido sugerem que poderia ser usado como fotocalisador em fase gasosa, pois possui alta área superficial e atividade fotocatalítica, a qual pode ser mais atrativa quando se trabalha em fase gasosa.

Os experimentos usando CuO de alta área superficial mostraram a atividade biocida sinérgica do CuO aliada ao processo fotocatalítico usando radiação visível e a fotoprodução de H_2O_2 catalisada pelos íons Cu^+ lixiviados. O inconveniente do CuO utilizado foi a falta de reprodutibilidade da síntese, a qual é afetada facilmente por diferentes fatores. O fato de ser possível utilizar radiação visível em experimentos de desinfecção é algo muito promissor, em função da possibilidade de adaptação da técnica usando radiação solar. Experimentos utilizando este sólido suportado também contribuiriam para o desenvolvimento de superfícies biocidas, as quais podem ter grande aplicabilidade comercial em ambientes hospitalares e em situações de catástrofe.

Os ensaios empregando o β - Ga_2O_3 mostraram a seletividade deste composto para a degradação fotocatalítica dos BTEX, que são um dos principais contaminantes de águas subterrâneas em derrame de combustível fóssil. A desvantagem do processo desenvolvido é a necessidade do uso de lâmpadas germicidas para ativação do fotocatalisador, exigindo cuidados na operação. Ensaio futuros utilizando efluentes reais provenientes de vazamentos de postos de combustíveis trariam informações mais realistas sobre a possibilidade de utilização deste sólido em processos fotocatalíticos em escalas maiores do que as empregadas neste trabalho.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEMET, Agência Estatal de Meteorologia da Espanha. [www.http://www.aemet.es/es/eltiempo/observacion/radiacionuv/estaciones/graf?ri=/web/eltiempo/observacion/radiacionuv/graficos/uvi/madrid_uvi](http://www.aemet.es/es/eltiempo/observacion/radiacionuv/estaciones/graf?ri=/web/eltiempo/observacion/radiacionuv/graficos/uvi/madrid_uvi), Acessado em 18/11/2009.

Airoldi, C.; Farias, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. *Quim. Nova*, **2000**, *27*, 84-88.

Alberici, R. M. Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1996.

Alberici, R. M.; Jardim, W. F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Appl. Catal., B*, **1997**, *14*, 55-68.

Andrade, J. A. Otimização do reagente de Fenton visando aplicações na remediação *in-situ* e *ex-situ* de águas subterrâneas, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2005.

Areán, C. O.; Bellan, A. L.; Mentrut, M. P.; Delgado, M. R.; Palomino, G. T. Preparation and characterization of mesoporous γ -Ga₂O₃. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, *40*, 35-42.

Baird, C. *Química Ambiental*, Bookman, Porto Alegre, 2002.

Bandara, J.; Guasaquillo, I.; Bowen, P.; Soare, L.; Jardim, W. F.; Kiwi, J. Photocatalytic storing of O₂ as H₂O₂ mediated by high surface area CuO. *Langmuir*, **2005**, *21*, 8554-8559.

Bandara, J.; Kiwi, J.; Pulgarin, C.; Peringer, P.; Pajonk, G. M.; Elaloui, A.; Albers, P. Novel cyclic process mediated by Cu-Oxides active in the degradation of nitrophenols: implications for the natural cycle. *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, *30*, 1261-1267.

Barder, H.; Sturzenegger, V.; Hoigné, J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-*p*-phenylenediamine (DPD). *Wat. Res.*, **1988**, *22*, 1109-1115.

Bermudez, V. M.; Prokes, S. M. Infrared spectroscopy and surface chemistry of β -Ga₂O₃ nanoribbons. *Langmuir*, **2007**, *23*, 12566-12576.

Blake, D. M.; Maness, P.; Huang, Z.; Wolfrum, E. J.; Huang, J.; Jacoby, W. A. Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. *Sep. Purif. Methods*, **1999**, *28*, 1-50.

Bolton, J. R. Light Compendium – Ultraviolet Principles and Applications. *EPA Newsletter*, **1999**, *66*, 9-36.

Branda, M. M.; Garda, G. R.; Rodriguez, H. A.; Castellani, N. J. Methanol decomposition on the β -Ga₂O₃ (1 0 0) surface: A DFT approach. *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, *254*, 120-124.

Brendt, J.; Samuelis, D.; Weirich, T. E.; Martin, M. An *in situ* XAS investigation of the kinetics of the ammonolysis of Ga₂O₃ and the oxidation of GaN. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 3127-3137.

Brownson, J. R. S.; Lee, T. J.; Anderson, M. A. Surface re-esterification and photo sintering of titania xerogel thin films. *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 3025-3030.

Burnett, M. N.; Johnson, C. K. ORTEP III: Oak ridge thermal ellipsoid plot program for crystal structure illustrations, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, 1996.

Butkus, M. A.; Edling, L.; Labare, M. P. The efficacy of silver as a bactericidal agent: advantages, limitations and considerations for future use. *J. Water SRT – Aqua*, **2003**, *52*, 407-416.

Candal, R. J.; Bilmes, S. A.; Blesa, M. A. Semiconductores com actividad fotocatalítica, Em *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea*, Blesa, M., ed.; *Red CYTED VIII-G*, Argentina, cap. 4, 2001a.

Candal, R. J.; Rodríguez, J.; Colón, G. Gelover, S. Santos, E. V. Materiales para fotocatálisis y electrofotocatálisis, Em *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea*, Blesa, M., ed.; *Red CYTED VIII-G*, Argentina, cap. 7, 2001b.

Cao, L.; Li, M. K.; Yang, Z.; Wei, Q.; Zhang, W. Synthesis and characterization of dentate-shaped β -Ga₂O₃ nano/microbelts via a simple method. *Appl. Phys. A*, **2008**, *91*, 415-419.

Chang, K.; Wu, J. One-dimensional β -Ga₂O₃ nanostructures on sapphire (0001): Low-temperature epitaxial nanowires and high-temperature nanorod bundles. *J. Mater. Res.*, **2005**, *20*, 3397-3403.

Chary, K. V. R.; Sagar, G. V.; Srikanth, C. S.; Rao, V. V. Characterization and catalytic functionalities of copper oxide catalysts supported on zircônia. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 543-550.

- Chen, A.; Long, H.; Li, X.; Li, Y.; Yang, G.; Lu, P. Controlled growth and characteristics of single-phase Cu₂O and CuO films by pulsed laser deposition. *Vacuum*, **2009**, *83*, 927-930.
- Chen, Y.; Crittenden, J. C.; Hackney, S.; Sutter, L.; Hand D. W. Preparation of a novel TiO₂-based p-n junction nanotube photocatalyst. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1201-1208.
- Cho, M.; Chung, H.; Choi, W.; Yoon, J. Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Water Res.*, **2004**, *38*, 1069-1077.
- Chu, W. L.; Shiizaki, K.; Kawanishi, M.; Kondo, M.; Yagi, T. Validation of a new yeast-based reporter assay consisting of human estrogen receptors α/β and coactivator SRC-1: Application for detection of estrogenic activity in environmental samples. *Environ. Toxicol.*, **2009**, *24*, 513-521.
- Coleman, H. M.; Eggins, B. R.; Byrne, A.; Palmer, F. L.; King, E. Photocatalytic degradation of 17 β -estradiol. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2000**, *24*, L1-L5.
- Colón, G.; Hidalgo, M. C.; Navio, J. A. A novel preparation of high surface área TiO₂ nanoparticles from alkoxide precursor and using active carbon as additive. *Catal. Today*, **2002**, *76*, 91-101.
- Cooper, W. J.; Lean, D. R. S. Hydrogen peroxide concentration in a northern lake: photochemical formation and diel variability. *Environ. Sci. Technol.*, **1989**, *23*, 1425-1428.
- Cordeiro, A. C. S.; Leite, S. G. F.; Dezotte, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp.* *Quim. Nova*, **2004**, *27*, 689-694.
- Coutier, C.; Audier, M.; Fick, J.; Rimet, R.; Langlet, M. Aerosol-gel preparation of optically active layers in the system Er/SiO₂-TiO₂. *Thin Solid Films*, **2000**, *372*, 177-189.
- Delgado, M. R.; Areán, C. O. Surface chemistry and pore structure of β -Ga₂O₃. *Mater. Lett.*, **2003**, *57*, 2292-2297.
- Deshpande, A. S.; Shchukin, D. G.; Ustinovich, E.; Antonietti, M.; Caruso, R. A. Titania and mixed titania/aluminum, gallium, or indium oxide spheres: Sol-gel/template synthesis and photocatalytic properties. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*, 239-245.
- Desu, S. B. Ultra-thin TiO₂ films by a novel method. *Mater. Sci. Eng., B*, **1992**, *13*, 299-303.

Duarte, E. T. F.; Xavier, T. P.; Souza, D. R.; Miranda, J.A.; Machado, A. E. H.; Jung, C.; Oliveira, L.; Sattler, C. Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico tipo CPC ("Compound Parabolic Concentrator"). *Monatshefte für Chemie*, **2006**, 137, 647-655.

EPA, Environmental Protection Agency. A brief guide to mold, moisture and your home. *EPA 402-K-02-003*, disponível em <http://www.epa.gov/iaq>. Acessada em janeiro de 2010.

Facchin, G.; Carturan, G.; Campostrini, R.; Gialanella, S.; Lutterotti, L.; Armelao, L.; Marci, G.; Palmisano, L.; Sclafani, A. Sol-gel synthesis and characterization of TiO₂ anatase powders containing nanometric platinum particles employed as catalysts for 4-nitrophenol photodegradation. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2000**, 18, 29-59.

Farreras, J. G.; Curcó, D. Modelos cinéticos y de radiación en sistemas fotocatalíticos, Em *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea*, Blesa, M., ed.; *Red CYTED VIII-G*, cap. 9, 2001.

Fu, X.; Zeltner, W. A.; Anderson, M. A. The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania-based catalysts. *Appl. Catal., B*, **1995**, 6, 209-224.

Gao, L. Y.; Zheng, M. J.; Zhong, M. Preparation and photoinduced wettability conversion of superhydrophobic β -Ga₂O₃ nanowire film. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 91, 013101-1 – 013101-3.

Gao, X.; Wachs, I. E. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. *Catal. Today*, **1999**, 51, 233-254.

Gaya, U. I.; Abdullah, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Photochem. Photobiol., C, Photochem. Reviews*, **2008**, 9, 1-12.

Gebauer-henke, E.; Grams, J.; Szubiakiewicz, E.; Farbotko, J.; Touroude, R.; Rynkowski, J. Pt/Ga₂O₃ catalysts of selective hydrogenation of crotonaldehyde. *J. Catal.*, **2007**, 250, 195-208.

Geller, S. Crystal structure of β -Ga₂O₃. *J. Chem. Phys.*, **1960**, 33, 676-684.

Ghysen, J.; Tjeng, L. H.; vanElp, J.; Eskes, H. Electronic structure of Cu₂O and CuO. *Physical Review B*, **1988**, 38, 11322-11330.

Grassi, M. T. Fotoprodução de Peróxido de Hidrogênio em Águas Naturais Sob a Ação da Luz Solar. *Tese de Doutorado*. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1994.

Guedes, N. C. C. Protocolo de Avaliação do Mercúrio Potencialmente Tóxico em Águas Naturais. *Tese de Doutorado*. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2009.

Guillard, C.; Beaugiraud, B.; Dutriz, C.; Herrmann, J.; Jaffrezic, H.; Jaffrezic-Reault, N.; Lacroix, M. Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO₂-films prepared by sol-gel methods. *Appl. Catal., B*, **2002**, 39, 331-342.

Guillard, C.; Disdier, J.; Herrmann, J. M.; Lehaut, C.; Chopin, T.; Malato, S.; Blanco. Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol. *Catal. Today*, **1999**, 54, 217-228.

Ha, H. Y.; Anderson, M. A. Photocatalytic degradation of formic acid in metal-supported titania. *J. Environ. Eng.*, **1996**, 122, 217-221.

Haiying, H.; Blanco, M. A.; Pandey, R. Electronic and thermodynamic properties of β -Ga₂O₃. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 261904-1 – 261904-3.

Haneda, M.; Kintaichi, Y.; Hamada, H. Activity enhancement of SnO₂-doped Ga₂O₃-Al₂O₃ catalysts by coexisting H₂O for the selective reduction of NO with propene. *Appl. Catal., B: Environ.*, **1999**, 20, 289-300.

Herrmann, J. M.; Vergnon, P.; Teichner, S. J. Influence of gallium or niobium doping of titanium dioxide (anatase) on its catalytic activity in the oxidation of carbon monoxide. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1975**, 2, 199-205.

Hirano, M.; Ota, K.; Iwata, H. Direct formation of anatase (TiO₂)/silica (SiO₂) composite nanoparticles with high phase stability of 1300 °C from Acidic Solution by Hydrolysis under Hydrothermal Condition. *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3725-3732.

Hou, Y.; Wang, X.; Wu, L.; Ding, Z.; Fu, X. Efficient decomposition of benzene over a β -Ga₂O₃ photocatalyst under ambient conditions. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, v. 40, 5799-5803.

Hou, Y.; Wu, L.; Wang, X.; Ding, Z.; Li, Z.; Fu, X. Photocatalytic performance of α -, β -, and γ -Ga₂O₃ for the destruction of volatile aromatic pollutants in air. *J. Catal.*, **2007**, 250, 12-18.

Hsiung, T. L.; Wang, H. P.; Lu, Y.; Hsiao, M. C. *In situ* XANES studies of CuO/TiO₂ thin films during photocatalytic degradation of CHCl₃. *Radiat. Phys. Chem.*, **2006**, 75, 2054-2057.

http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target_file=Tenorite.jpj. Acessada em maio de 2010.

http://www.webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target_file=Cuprite_1.jpg.
Acessada em maio de 2010.

IARC: International Agency for Research on Cancer, *Carcinogenicity evaluation of BTEX*, vol. 71, 1999.

Ikarashi, K.; Sato, J.; Kobayashi, H.; Saito, N.; Nishiyama, H.; Inoue, Y. Photocatalysis for water decomposition by RuO₂-dispersed ZnGa₂O₄ with d¹⁰ configuration. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 9048-9053.

Iketani, K.; Sun, R.; Toki, M.; Hirota, K.; Yamaguchi, O. Sol-gel-derived TiO₂/poly(dimethylsiloxane) hybrid films and their photocatalytic activities. *J. Phys. Chem. Solids*, **2003**, 64, 507-513.

ISI Web of Knowledge (SCI-EXPANDED) - TS=((CdS) AND (photocatalysis OR photocatalyst)) DocType=All document types; Language=All languages; Timespan=1945-2009, Web of Science results analysis, maio de 2010.

ISI Web of Knowledge (SCI-EXPANDED) - TS=((CuO OR Cu) AND (photocatalysis OR photocatalyst)) DocType=All document types; Language=All languages; Timespan=1945-2009, Web of Science results analysis, maio de 2010.

ISI Web of Knowledge (SCI-EXPANDED) - TS=((Fe₂O₃ OR Fe) AND (photocatalysis OR photocatalyst)) DocType=All document types; Language=All languages; Timespan=1945-2009, Web of Science results analysis, maio de 2010.

ISI Web of Knowledge (SCI-EXPANDED) - TS=((Ga₂O₃ OR Ga) AND (photocatalysis OR photocatalyst)) DocType=All document types; Language=All languages; Timespan=1945-2009, Web of Science results analysis, maio de 2010.

ISI Web of Knowledge (SCI-EXPANDED) - TS=((silica OR SiO₂ OR Si) AND (photocatalysis OR photocatalyst)) DocType=All document types; Language=All languages; Timespan=1945-2009, Web of Science results analysis, maio de 2010.

ISI Web of Knowledge (SCI-EXPANDED) - TS=((titania OR TiO₂ OR Ti) AND (photocatalysis OR photocatalyst)) DocType=All document types; Language=All languages; Timespan=1945-2009, Web of Science results analysis, maio de 2010.

ISI Web of Knowledge (SCI-EXPANDED) - TS=((V₂O₅) AND (photocatalysis OR photocatalyst)) DocType=All document types; Language=All languages; Timespan=1945-2009, Web of Science results analysis, maio de 2010.

ISI Web of Knowledge (SCI-EXPANDED) - TS=((WO₃) AND (photocatalysis OR photocatalyst)) DocType=All document types; Language=All languages; Timespan=1945-2009, Web of Science results analysis, maio de 2010.

ISI Web of Knowledge (SCI-EXPANDED) - TS=((ZnO OR Zn) AND (photocatalysis OR photocatalyst)) DocType=All document types; Language=All languages; Timespan=1945-2009, Web of Science results analysis, maio de 2010.

ISI Web of Knowledge (SCI-EXPANDED) - TS=((ZnS) AND (photocatalysis OR photocatalyst)) DocType=All document types; Language=All languages; Timespan=1945-2009, Web of Science results analysis, maio de 2010.

Iwamoto, S.; Inoue, M. Solvothermal synthesis of inorganic materials and their performance as catalysts. *J. Jpn. Pet. Inst.*, **2008**, *51*, 143-156.

Jacoby, W. A.; Maness, P. C.; Wolfrum, E. J.; Blake, D. M.; Fennel, J. A. Mineralization of bacterial cell mass on a photocatalytic surface in air. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 2650-2653.

Jalilian, R.; Yazdanpanah, M. M.; Pradhan, B. K.; Sumanasekera, G. U. Crystalline nano-structures of Ga₂O₃ with herringbone morphology. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *426*, 393-397.

Jongen, N.; Bowen, P.; Lemaitre, J.; Valmalette, J.-C.; Hoffmann, H. Precipitation of self-organized copper oxalate polycrystalline particles in the presence of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC): Control of morphology. *J. Colloid Interface Sci.*, **2000a**, *226*, 189-198.

Jongen, N.; Hoffmann, H.; Bowen, P.; Lemaitre, J. Calcination and morphological evolution of cubic copper oxalate particles. *J. Mater. Sci. Lett.* **2000b**, *19*, 1073-1075.

Jung, K. Y.; Park, S. B. Anatase-phase titania: preparation by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1999**, *127*, 117-122.

Jürgens, M. D.; Holthaus, K. I. E.; Johnson, A. C.; Smith, J. J. L.; Hetheridge, M.; Williams, R. J. The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in english Rivers. *Environ. Toxicol. Chem.*, **2002**, *21*, 480-488.

Kieber, R. J.; George, R. H. Temporal and seasonal variations of hydrogen peroxide levels in estuarine waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **1995**, *40*, 495-503.

Kim, G.; Cho, B. Structure modification of mordenite through isomorphous Ti substitution: Characterization and catalytic properties. *Catal. Lett.*, **1993**, *22*, 259-270.

Kim, J.; Gonzalez-Martin, A.; McKenzie, S.; Kucera, S. Development of photocatalytic systems for commercial applications, *Abstracts – The Sixth International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, p. 94, Niagara Falls, Ontário, Canadá, 2001.

Kirfel, A.; Eichhorn, K. Accurate structure analysis with synchrotron radiation. The electron density in Al₂O₃ and Cu₂O. *Acta Crystallographica, Section A*, **1990**, *46*, 271-284.

Kokubun, Y.; Miura, K.; Endo, F. Nakagomi, S. Sol-gel prepared β -Ga₂O₃ thin films for ultraviolet photodetectors. *Appl. Phys.*, **2007**, *90*, 031912-1 – 031912-3.

Kominami, H.; Kohno, M.; Matsunaga, Y.; Kera, Y. Thermal decomposition of titanium alkoxide and silicate ester in organic solvent: A new method for synthesizing large-surface-area, silica-modified titanium(IV) oxide of high thermal stability. *J. Am. Ceramic Soc.*, **2001**, *84*, 1178-1180.

Kondo, M. M.; Jardim, W. F. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst. *Water Res.*, **1991**, *25*, 823-827.

Kondo, M. M.; Orlanda, J. F. F.; Ferreira, M. G. A. B.; Grassi, M. T. Proposição de um reator fotocatalítico para destruição de microrganismos em ambientes interiores. *Quim. Nova*, **2003**, *26*, 133-135.

Kosaka, K.; Yamada, H.; Matsui, S.; Echigo, S.; Shishida, K. Comparison among the methods for hydrogen peroxide measurements to evaluate advanced oxidation processes: application of a spectrophotometric method using Copper(II) ion and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 3821-3824.

Lee, S.; Gao, X.; Matsui, H. Biomimetic and aggregation-driven crystallization route for room-temperature material synthesis: Growth of β -Ga₂O₃ nanoparticles on peptide assemblies as nanoreactors. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 2954-2958.

Lepore, G. P.; Persaud, L.; Langford, C. H. Supporting titanium dioxide photocatalysts on silica gel and hydrophobically modified silica gel. *J. Photochem. Photobiol., A*, **1996**, *98*, 103-111.

Li, G.; Qu, J.; Zhang, X.; Ge, J. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Acid Orange 7 with TiO₂ modified β -PbO₂ electrodes. *Wat. Res.*, **2006**, *40*, 213-220.

Liu, B.; Liu, X. Direct photolysis of estrogens in aqueous solutions. *Sci. Total Environ.*, **2004**, 320, 269-274.

Locatelli, M. A. F.; Sodré, F. F.; Jardim, W. F. determination of antibiotics in brazilian surface waters using liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2010**, doi: 10.1007/s00244-010-9550-1

Lu, M.; Chen, J.; Chang, K. Effect of adsorbents coated with titanium dioxide on the photocatalytic degradation of propoxur. *Chemosphere*, **1999**, 3, 617-627.

Lusvardi, V. S.; Barteau, M. A.; Farneth, W. E. The effects of bulk titania crystal structure on the adsorption and reaction of aliphatic alcohols. *J. Catal.*, **1995**, 153, 41-53.

Manjón, F.; Villen, L.; García-Fresnadillo, D.; Orellana, G. On the factors influencing the performance of solar reactors for water disinfection with photosensitized singlet oxygen. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42, 301-307.

Maroneze, C. M. SiO₂/TiO₂/Grafite preparado pelo método sol-gel: um novo material carbono cerâmico eletricamente condutor. *Tese de Doutorado*. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2008.

Masschelein, W. J.; Rice, R. G. *Ultraviolet Light in Water and Wastewater Sanitation*. Boca Raton: CRC Press, 2002.

Medeiros, L. I. Obtenção de nanocompósitos, nanodiamante sobre fibra de carbono e nanotubo de carbono sobre fibra de carbono. *Dissertação de Mestrado*, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2009.

Mikula, M.; Brezová, V.; Ceppan, M.; Pach, L.; Karpinsky, L. Comparison of photocatalytic activity of sol-gel TiO₂ and P25 TiO₂ particles supported on commercial fibreglass fabric. *J. Mater. Sci. Letters*, **1995**, 14, 615-616.

Mohammadi, M. R.; Fray, D. J. Semiconductor TiO₂-Ga₂O₃ thin film gas sensors derived from particulate sol-gel route. *Acta Mater.*, **2007a**, 55, 4455-4466.

Mohammadi, M. R.; Ghorbani, M.; Cordero-Cabrera, M. C.; Fray, D. J. Preparation and characterization of nanostructural TiO₂-Ga₂O₃ binary oxides with high surface area derived from particulate sol-gel route. *J. Mater. Sci.*, **2007b**, 42, 4976-4986.

Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 545-610.

Murray, P. R. et al. *Manual of Clinical Microbiology*, 6. ed. Washington: ASM, 1995.

Myhailove, B. V.; Hendrix, J. L.; Nelson, J. H. Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanide. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, **1993**, 72, 173-177.

Nagarajan, L.; Souza, R. A.; Samuelis, D.; Valov, I.; Börger, A.; Janek, J.; Becker, K.; Schmidt, P. C.; Martin, M. A chemically driven insulator-metal transition in non-stoichiometric and amorphous gallium oxide. *Nat. Mater.*, **2008**, 7, 391-398.

Nikolaou, A.; Meric, S.; Fatta, D. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, 387, 1225-1234.

Nogueira, R. F. P. Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO₂ e luz solar, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1995.

Ohko, Y.; Iuchi, K.; Niwa, C.; Tatsuma, T.; Nakashima, T.; Iguchi, T.; Kubota, Y.; Fujishima, A. 17 β -estradiol degradation by TiO₂ photocatalysis as a means of reducing estrogenic activity. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, 36, 4175-4181.

Ohtani, B.; Zhang, S.; Nishimoto, S.; Kagiya, T. Catalytic and photocatalytic decomposition of ozone at room temperature over titanium (IV) oxide. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, 88, 1049-1053.

Pailler, J. Y.; Krein, A.; Pfister, L.; Hoffmann, L.; Guignard, C. Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg. *Sci. Total Environ.*, **2009**, 407, 4736-4743.

Papadimitropoulos, G.; Vourdas, N.; Vamvakas, V. Em; Davazoglou, D. Deposition and characterization of copper oxide thin films. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2005**, 10, 182-185.

Paschoalino, M. P.; Kiwi, J.; Jardim, W. F. Gas-phase photocatalytic decontamination using polymer supported TiO₂. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**, 68, 68-73.

Petasne, R. G.; Zika, R. G. Hydrogen peroxide lifetimes in South Florida coastal and offshore waters. *Mar. Chem.*, **1997**, 56, 215-225.

Pozzo, R. L.; Baltanás, M. A.; Cassano, A. E. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. *Catal. Today*, **1997**, 39, 219-231.

Reddy, B. M.; Ganesh, I.; Reddy, E. P.; Fernández, A.; Smirniotis, P. G. Surface characterization of $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ catalysts. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 6227-6235.

Rincón, A. G. Pulgarin, C. Bactericidal action of illuminated TiO_2 on pure *Escherichia coli* and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time. *Appl. Catal., B*, **2004**, *49*, 99-112.

Roy, R.; Hill, V. G.; Osborn, E. F. Polymorphism of Ga_2O_3 and the system $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. *J. Am. Chem. Society*, **1952**, *74*, 719-722.

Rusu, C. N.; Yates, J. T. N_2O adsorption and photochemistry on high area TiO_2 powder *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 2596-2603.

Sakthivel, S.; Shankar, M. V.; Palanichamy, M.; Arabindoo, B.; Bahnemann, D. W.; Murugesan, V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO_2 catalyst. *Water Res.*, **2004**, *38*, 3001-3008.

Santos, V. C.; Kondo, M. M. Imobilização de TiO_2 em concreto: fotodegradação de clorofórmio e fenol. *Quim. Nova*, **2006**, *29*, 251-255.

Shaltout, I. Crystallization kinetics and structure of $(\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ glasses *J. Mater. Sci.*, **2000**, *35*, 323-329.

Shchukin, D. G.; Ustinovich, E. A.; Kulak, A. I.; Sviridov, D. V. Heterogeneous photocatalysis in titania-containing liquid foam. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2004**, *3*, 157-159.

Silva, V. P.; Paschoalino, M. P.; Gonçalves, M. C.; Felisberti, M. I.; Jardim, W. F.; Yoshida, I. V. P. Silicone rubbers filled with TiO_2 : characterization and photocatalytic activity. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, *113*, 395-400.

Sinha, G.; Ganguli, D.; Chaudhuri, S. Crystallization and optical properties of finite sized $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ in sol-gel derived $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ nanocomposites. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2006**, *18*, 11167-11176.

SMWW, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Eds: Clesceri, L. S.; Grenbarg, A. E.; Eaton, A. D. 20th ed. American Public Health Association. Washington, DC, USA, 3500-Cu D., 1995.

Sodré, F. F.; Pescara, I.; Montagner, C. C.; Jardim, W. F. Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Microchem. J.*, **2010**, *96*, 92-98.

Sökmen, M.; Candan, F.; Süner, Z.; Disinfection of *E. coli* by the $\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$

- system: lipidperoxidation. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2001**, *143*, 241-244.
- Spurr, R. A.; Myers, H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer. *Anal. Chem.*, **1957**, *29*, 760-762.
- Srihari, V.; Sridharan, V.; Sahu, H. K.; Raghavan, G.; Sastry, V. S.; Sundar, C. S. Combustion synthesis of Ga₂O₃ nanoparticles. *J. Mater. Sci.*, **2009**, *44*, 671-675.
- Stangar, U. L.; Cernigoj, U.; Trebse, P.; Maver, K.; Gross, S. Photocatalytic TiO₂ coatings: Effect of substrate and template. *Monatshefte für Chemie*, **2006**, *137*, 647-655.
- Taghipour, F. Ultraviolet and ionizing radiation for microorganism inactivation. *Water Res.*, **2004**, *38*, 3940-3948.
- Tanaka, H.; Hisanaga, T. Photodegradation of chlorofluorocarbon alternatives on metal oxide. *Sol. Energy*, **1994**, *52*, 447-450.
- Tourtin, A.; Armand, P.; Ibanez, A.; Manteghetti, A.; Philippot, E. A structural approach to gallium phosphate thin solid films. *Thin Solid Films*, **1997**, *307*, 43-49.
- Trung, T.; Ha, C. One-component solution system to prepare nanometric anatase TiO₂. *Mater. Sci. Eng., C*, **2004**, *24*, 19-22.
- Tryk, D. A.; Fujishima, A.; Honda, K. Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*, 2363-2376.
- Urraca, J. L.; Sellergren, B.; Moreno-Bondi, M. C. Solid-phase extraction of fluoroquinolones from aqueous samples using a water-compatible stoichiometrically imprinted polymer. *J. Chromatogr., A*, **2008**, *1208*, 62-70.
- Verma, A.; Basu, A.; Bakhshi, A. K.; Agnihotry, S. A. Structural, optical and electrochemical properties of sol-gel derived TiO₂ films: Annealing effects. *Solid State Ionics*, **2005**, *176*, 2285-2295.
- Vinogradova, E.; Estrada, M.; Moreno, A. Colloidal aggregation phenomena: Spatial structuring of TEOS-derived silica aerogels. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, *298*, 209-212.
- Wang, C.; Groenzin, H.; Schulz, M. J. Surface characterization of nanoscale TiO₂ film by sum frequency generation using methanol as a molecular probe. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 265-272.
- Wolfe, R. L. Ultraviolet disinfection of potable water. Current technology and research needs. *Environ. Sci. Technol.*, **1990**, *24*, 768-773.

Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structures*, Second edition: Interscience Publishers, New York, New York, 1963.

Xue, H.; Li, Z.; Ding, Z.; Wang, X.; Fu, X. Nanocrystalline ternary wide band gap p-block metal semiconductor $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$: Hydrothermal syntheses and photocatalytic benzene degradation. *J. Phys. Chem.*, **2008**, *112*, 5850-5855.

Yanagida, T.; Sakata, Y.; Imamura, H. Photocatalytic decomposition of H_2O into H_2 and O_2 over Ga_2O_3 loaded with NiO . *Chem. Lett.*, **2004**, *33*, 726-727.

Yeber, M. C.; Freer, J.; Baeza, J.; Mansilla, H. D. TiO_2 and ZnO thin film formation on glass. *AWT98 – Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, Milano, 1998, 907.

Yu, H.; Wang, S. Effects of water content and pH on gel-derived $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$. *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, *261*, 260-267.

Yuliaty, L.; Itoh, H. Yoshida, H. Photocatalytic conversion of methane and carbon dioxide over gallium oxide. *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *452*, 178-182.

Zhang, Y.; Zhou, J. L.; Ning, B. Photodegradation of estrone and 17 beta-estradiol in water. *Water Res.*, **2007**, *41*, 19-26.

Zhang, Y.; Yang, J.; Li, Q.; Cao, X. Preparation of Ga_2O_3 nanoribbons and tubes by electrospinning. *J. Cryst. Growth*, **2007**, *308*, 180-184.

Zhao, G.; Tian, Q.; Liu, Q.; Han, G. Effects of HPC on the microstructure and hydrophilicity of sol-gel-derived TiO_2 films. *Surf. Coat. Technol.*, **2005**, *198*, 55-58.

Zheng, M.; Jin, Y.; Jin, G.; Gu, M. Characterization of $\text{TiO}_2\text{-PVP}$ nanocomposites prepared by the sol-gel method. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2000**, *19*, 433-436.

Zioli, R. L.; Jardim, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2 . *Quim Nova*, **1998**, *21*, 319-325.

Zoppi, R. A.; Morteau, N. H. R. Dióxido de titânio sol-gel: Propriedades e comportamento eletrocromático. *Quim. Nova*, **2000**, *23*, 727-732.